

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

**Μεταπτυχιακή Εργασία**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΣΕ**  
**ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ:**  
**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ**  
**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΤΕΣ**

υπό

**ΜΙΧΑΛΑΚΗ ΜΑΛΑΜΑΤΗΣ**

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας Π.Θ, 2006

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης  
2008



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	6220/1
Ημερ. Εισ.:	10-04-2008
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	Δ
	621.312 429
	MIX

© 2008 Μιχαλάκη Μαλαματή

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει  
αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) Δρ. Τσιακάρας Παναγιώτης  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος  
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Βλάχος Νικόλαος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Πετρόπουλος Γεώργιος  
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Σταπουντζής Ερρίκος  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τσιακάρα Παναγιώτη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Ανδρίτσο Νικόλαο, Βλάχο Νικόλαο, Πετρόπουλο Γεώργιο και Σταπουντζή Ερρίκο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες Γιώργο Ανδρεάδη, Σίσσυ Κόντου, Βασιλική Μαραγκού και Βάιο Στεργιόπουλο και τον Δρ. Κωνσταντίνο Πουλιανίτη για την πολύτιμη βοήθειά τους και την ηθική υποστήριξη που μου έδειξαν τα τελευταία δυο χρόνια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη συνάδερφο, συγκάτοικο και φίλη Μαριλένα Φυτιλή, για την άψογη συνεργασία στα πλαίσια της διεξαγωγής των πειραμάτων και της συγγραφής της παρούσας εργασίας αλλά και γιατί ήταν πάντοτε δίπλα μου σε αυτή την κοινή, πολύ απαιτητική φάση της ζωής μας. Τέλος, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Δημήτρη και Δήμητρα Μιχαλάκη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτήν την μεταπτυχιακή εργασία στην οικογένειά μου.

Μιχαλάκη Μαλαματή

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	1
Αντικείμενο και Στόχοι της Εργασίας.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....	4
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	4
2.1 Εισαγωγή.....	4
2.2 Ηλεκτροχημεία Στερεής κατάστασης.....	4
2.2.1 Οι χημικοί δεσμοί στα στερεά.....	4
2.2.2 Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών.....	5
2.2.3 Αγωγοί (μέταλλα).....	6
2.2.4 Μονωτές .....	7
2.2.5 Ημιαγωγοί.....	7
2.2.6 Νόθευση ημιαγωγών και εφαρμογές .....	9
2.3 Αταξίες και μη - Στοιχειομετρία.....	10
2.3.1 Η Συγκέντρωση των Αταξιών.....	12
2.3.2 Αταξίες σε Οξείδια Φθοριτικής Δομής.....	14
2.3.3 Δομή των αταξιών των ντοπαρισμένων $MO_2$ .....	16
2.3.4 Αγωγιμότητες ιόντων οξυγόνου, Ηλεκτρονίων και ηλεκτρονιακών οπών.....	21
2.3.5 Αταξίες σε Οξείδια Περιοδικτικής Δομής.....	23
2.3.6 Ιοντική Αγωγιμότητα στα Στερεά.....	26
2.4 Στερεοί Ηλεκτρολύτες .....	30
2.4.1 Ταξινόμηση των Στερεών Ηλεκτρολυτών.....	30
2.4.2 Εφαρμογές Στερεών Ηλεκτρολυτών.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....	34
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	34
3.1 Εισαγωγή.....	34
3.2 Τρόποι Παραγωγής Υδρογόνου .....	38
3.3 Περιβαλλοντική επίδραση των διάφορων μεθόδων παραγωγής υδρογόνου .....	40
3.3.1 Παραγωγή υδρογόνου από συμβατικές πηγές.....	40
3.3.2 Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας .....	41
3.4 Προβλήματα στην Παραγωγή του Υδρογόνου .....	43
3.5 Ελληνική Τεχνολογική Πλατφόρμα Υδρογόνου.....	46

3.6	Ταξινόμηση των Μεμβρανών.....	52
3.7	Αντιδραστήρες μεμβρανών στερεού ηλεκτρολύτη (SEMRs).....	54
3.8	Ιοντική Αγωγιμότητα Επιλεγμένων Υλικών.....	55
3.9	Συστήματα Συμβατικής και μη Συμβατικής Ηλεκτρόλυσης .....	56
3.9.1	Αρχή λειτουργίας και ταξινόμηση συσκευών ηλεκτρόλυσης .....	56
3.9.2	Θερμοδυναμική της ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....		63
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....		63
4.1	Εισαγωγή.....	63
4.2	Παρασκευή και Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων.....	63
4.2.1	Παρασκευή των δειγμάτων $(1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta} + xTiO_2$ , $x=0 - 0.06$ . .....	63
4.2.2	Παρασκευή των δειγμάτων $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ , $M=Fe, Cu, Al$ , $(x=0 - 0.05)$ . .....	63
4.2.3	Περίθλαση ακτινών -X (XRD).....	64
4.3	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	64
4.4	Σύστημα Ροής των Αερίων .....	65
	Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας .....	65
	Ροόμετρο φουσαλίδας .....	65
4.5	Πειραματική Συσκευή.....	66
4.6	Σύστημα ανάλυσης .....	68
	Αναλυτές αερίων .....	68
	Ηλεκτροχημικός σταθμός.....	68
	Διαφορικά Πολύμετρα .....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....		70
Πρώτο Μέρος.....		70
5.1.	Εισαγωγή.....	70
5.2.	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των δειγμάτων $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ( $M=Fe, Al, Cu$ ) .....	71
5.3.	Διαδικασία Υπολογισμού Αγωγιμότητας .....	73
5.4.	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα.....	75
5.5.	Επίδραση της Μερικής Πίεσης του Οξυγόνου στην Αγωγιμότητα.....	77
5.6.	Νόθευση των Δειγμάτων $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ με διάφορα ποσοστά Fe ( $x=0.1, 0.2, 0.5$ ) .....	82
5.7.	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα.....	85
5.8.	Επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα .....	87
5.9	Συμπεράσματα για τα δείγματα $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ( $M=Fe, Al, Cu$ ).....	89

Δεύτερο Μέρος .....	91
5.9. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των δειγμάτων $(1-x) \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ .....	91
5.10. Διαδικασία Υπολογισμού Αγωγιμότητας .....	93
5.11. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου κορεσμένου με υδρατμούς.....	96
5.12. Επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα .....	104
5.13 Συμπεράσματα για τα δείγματα $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$ .....	106
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	109



# Κατάλογος Σχημάτων

## Κεφάλαιο 1

<b>Σχήμα 1.1:</b> Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια.....	2
<b>Σχήμα 1.2:</b> Αρχή λειτουργίας υλικών που εμφανίζουν μικτή αγωγιμότητα και αναμένεται να βρουν εφαρμογή σε αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης («μη συμβατικές» συσκευές ηλεκτρόλυσης) για την παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του νερού.....	2

## Κεφάλαιο 2

<b>Σχήμα 2.1:</b> Ο σχηματισμός μια ενεργειακής ζώνης στερεού από $N \rightarrow \infty$ άτομα που έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό .....	5
<b>Σχήμα 2.2:</b> Οι ενεργειακές ζώνες που προκύπτουν από τις στάθμες του Na σε έναν κρύσταλλο Na .....	5
<b>Σχήμα 2.3:</b> Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των μετάλλων .....	7
<b>Σχήμα 2.4:</b> Ηλεκτρονιακή διάταξη μετάλλου (αριστερά) και μονωτή (δεξιά) σε $T=0$ K .....	7
<b>Σχήμα 2.5:</b> Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των ημιαγωγών .....	8
<b>Σχήμα 2.6:</b> Ηλεκτρονιακή διάταξη ημιαγωγού σε $T=0$ K (αριστερά) και σε $T>0$ K (δεξιά) ..	8
<b>Σχήμα 2.7:</b> Ηλεκτρονιακή διάταξη ημιαγωγού τύπου -n (αριστερά) και τύπου -p (δεξιά) ..	10
<b>Σχήμα 2.8:</b> Ο σχηματισμός επαφής p-n. Η επαφή μπορεί να είναι αγωγίμη μόνο από αριστερά προς δεξιά .....	10
<b>Σχήμα 2.9:</b> Δομή τέλειου κρυστάλλου ( $\beta$ ), αταξίες τύπου Schottky ( $\alpha$ ) και τύπου Frenkel ( $\gamma$ ). ..	11
<b>Σχήμα 2.10:</b> Κρυσταλλική δομή οξειδίου με φθοριτική δομή.....	15
<b>Σχήμα 2.11:</b> Συγκεντρώσεις αταξιών συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα $\text{MO}_2 - \text{AO}$ .....	20
<b>Σχήμα 2.12:</b> Συγκεντρώσεις αταξιών συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα $\text{MO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ .....	21
<b>Σχήμα 2.13:</b> Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα $\text{MO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ .....	22
<b>Σχήμα 2.14:</b> Συγκέντρωση αταξιών σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου για ένα περοβσκιτικό οξείδιο σπάνιας γαίας.....	26
<b>Σχήμα 2.15:</b> Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων (αριστερά) με τον μηχανισμό ελεύθερης θέσης και (δεξιά) με τον μηχανισμό της ενδιάμεσης θέσης .....	27
<b>Σχήμα 2.16:</b> Σχηματική απεικόνιση της αλλαγής της ενέργειας κατά την διάρκεια κίνησης ενός ιόντος διαμέσω της χαμηλότερης ενεργειακής διαδρομής. ....	28
<b>Σχήμα 2.17:</b> Αγωγιμότητες διαφόρων στερεών ηλεκτρολυτών σε ορισμένο εύρος θερμοκρασίας.....	29

## Κεφάλαιο 3

Σχήμα 3.1: Ιστορικό και Πρόβλεψη παγκόσμιας κατανάλωσης Ενέργειας. ....	34
Σχήμα 3.2: Ιστορικό και πρόβλεψη χρήσης καυσίμων σαν πηγές ενέργειας. ....	35
Σχήμα 3.3: Απαίτηση πηγών ενέργειας το 2003 .....	36
Σχήμα 3.4: Στόχος πηγών ενέργειας για το 2050 .....	36
Σχήμα 3.5: Επίδραση του χρόνου στην συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα για τα ενεργειακά συστήματα με βάση το H <sub>2</sub> . ....	37
Σχήμα 3.6: Επίδραση του χρόνου εισαγωγής του H <sub>2</sub> στα ενεργειακά συστήματα στην παγκόσμια οικονομία. ....	38
Σχήμα 3.7: Συμβατικά Ενεργειακά Συστήματα – Επιβάρυνση Περιβάλλοντος.....	39
Σχήμα 3.8: Ενεργειακά Συστήματα που στηρίζονται σε Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας– Μη Επιβάρυνση Περιβάλλοντος .....	39
Σχήμα 3.9: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου. ...	40
Σχήμα 3.10: Παραγωγή Υδρογόνου από Ηλιακή Ενέργεια.....	43
Σχήμα 3.11: Συνολικό κόστος Διάθεσης Υδρογόνου.....	44
Σχήμα 3.12: Κόστος ηλεκτρόλυσης σε συνάρτηση με τις εκπομπές του CO <sub>2</sub> . ....	44
Σχήμα 3.13: Στόχος για την διανομή του H <sub>2</sub> . ....	45
Σχήμα 3.14: Στόχος για την αποθήκευση του H <sub>2</sub> .....	45
Σχήμα 3.15: Ελληνικός Οδικός Χάρτης Αποθήκευσης Υδρογόνου. ....	49
Σχήμα 3.16: Ταξινόμηση των Κεραμικών Μεμβρανών για Μεταφορά του Οξυγόνου.....	53
Σχήμα 3.17: Αρχές λειτουργίας των SEMRs .....	55
Σχήμα 3.18: Τιμές Ιοντικής Αγωγιμότητας διαφόρων SE υλικών .....	56
Σχήμα 3.19: Συσκευή πολυμερικής μεμβράνης (PEM) .....	57
Σχήμα 3.20: Αλκαλική Συσκευή ηλεκτρόλυσης .....	58
Σχήμα 3.21: Συσκευή Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου .....	58
Σχήμα 3.22: Ενεργειακή Απαίτηση για Ηλεκτρόλυση νερού και ατμού .....	59
Σχήμα 3.23: Αποδόσεις παραγωγής ηλεκτρισμού και υδρογόνου .....	60
Σχήμα 3.24: Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης του ατμού σε υψηλή θερμοκρασία (αντίστροφη διαδικασία της λειτουργίας σε SOFC) .....	61

## Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1: Πειραματική Διάταξη .....	64
Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση για την μέτρηση της αγωγιμότητας. 1. Σωλήνας YSZ. 2. Ηλεκτροχημικός Αισθητήρας 3. Ηλεκτροχημική Αντλία 4. Δείγμα 5. Ηλεκτρόδιο Δείγματος για την καταγραφή Δυναμικού 6. Ηλεκτρόδιο Δείγματος για την επιβολή Δυναμικού 7. Σωλήνας Χαλαζία και 8. Φούρνος .....	66
Σχήμα 4.3: Διαστάσεις Δείγματος και συνδεσμολογία. ....	67

<b>Σχήμα 4.4:</b> Διευθέτηση κυκλώματος των δειγμάτων. ....	67
---	----

## Κεφάλαιο 5

<b>Σχήμα 5.1:</b> Φάσμα XRD (συνεχής γραμμή) και υπολογισμένο προφίλ (σημεία) του $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . ....	71
<b>Σχήμα 5.2:</b> Φάσμα XRD και υπολογισμένο προφίλ του $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ . ....	72
<b>Σχήμα 5.3:</b> Φάσμα XRD και υπολογισμένο προφίλ του $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ . ....	72
<b>Σχήμα 5.4:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) στους $900^\circ\text{C}$ , σε περιβάλλον αέρα. ....	75
<b>Σχήμα 5.5:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) σε περιβάλλον αέρα. ....	76
<b>Σχήμα 5.6:</b> Ενέργεια Ενεργοποίησης για τα δείγματα $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) σε περιβάλλον αέρα. ....	77
<b>Σχήμα 5.7:</b> Ηλεκτροχημική Αντλία Οξυγόνου. ....	78
<b>Σχήμα 5.8:</b> Αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου σε περιβάλλον αέρα. ....	79
<b>Σχήμα 5.9:</b> Σχηματική απεικόνιση όπου ο όρος $\sigma_i$ απεικονίζει την ιοντική αγωγιμότητα – ανεξάρτητη του $\text{P}_{\text{O}_2}$ και τα $\sigma_n$ και $\sigma_p$ τις ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες τύπου -n και -p, αντίστοιχα, εκτεθειμένες σε περιβάλλον μερικής πίεσης οξυγόνου 1 atm [90]. ....	80
<b>Σχήμα 5.10:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα. ....	83
<b>Σχήμα 5.11:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα. ....	83
<b>Σχήμα 5.12:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα. ....	84
<b>Σχήμα 5.13:</b> Επίδραση του ποσοστού, x, στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ για διάφορα ποσοστά Fe στους $900^\circ\text{C}$ . ....	85
<b>Σχήμα 5.14:</b> Αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. ....	85
<b>Σχήμα 5.15:</b> Ενέργεια Ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ . ....	86
<b>Σχήμα 5.16:</b> Αγωγιμότητα των δειγμάτων $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου. ....	87
<b>Σχήμα 5.17:</b> Γραμμική Διαστολή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία των δειγμάτων $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ). ....	88
<b>Σχήμα 5.18:</b> Γραμμική Διαστολή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία των δειγμάτων $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x=0.1-0.5$ ). ....	88
<b>Σχήμα 5.19:</b> Φάσμα XRD του δείγματος $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ( $x=0-0.06$ ). ....	91
<b>Σχήμα 5.20:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου $x=0-0.04$ , σε περιβάλλον αέρα. ....	93

<b>Σχήμα 5.21:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου $x=0-0.04$ , σε περιβάλλον $\text{H}_2$ .....	94
<b>Σχήμα 5.22:</b> Επίδραση του ποσοστού, x, στο ρεύμα των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ σε περιβάλλον αέρα. ....	95
<b>Σχήμα 5.23:</b> Επίδραση του ποσοστού, x, στο ρεύμα των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ σε περιβάλλον $\text{H}_2$ κορεσμένου με υδρατμούς. ....	96
<b>Σχήμα 5.24:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα.....	97
<b>Σχήμα 5.25:</b> Ισόθερμες καμπύλες της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό, x, των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα. ....	98
<b>Σχήμα 5.26:</b> Προσαύξηση της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης, x, των δειγμάτων.....	98
<b>Σχήμα 5.27:</b> Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα. ....	99
<b>Σχήμα 5.28:</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς. ....	100
<b>Σχήμα 5.29:</b> Ισόθερμες καμπύλες της συνολικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό, x, των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.....	101
<b>Σχήμα 5.30:</b> Προσαύξηση της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης, x, των δειγμάτων.....	102
<b>Σχήμα 5.31:</b> Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό διάστημα 600 – 700°C. ....	103
<b>Σχήμα 5.32:</b> Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό διάστημα 750 – 900°C. ....	104
<b>Σχήμα 5.33:</b> Αγωγιμότητα των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ (x= 0, 0.01, 0.02, 0.03) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου, στους 900°C. ....	105
<b>Σχήμα 5.34:</b> Συγκριτικό Διάγραμμα της Αγωγιμότητας των δειγμάτων (1-x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ (x= 0, 0.01, 0.02, 0.03) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου, στους 900°C. ....	106
<b>Σχήμα 5.35:</b> Συγκριτικό διάγραμμα σε ατμόσφαιρα αέρα μεταξύ των δειγμάτων που εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας. ....	107

# Κατάλογος Πινάκων

## Κεφάλαιο 2

**Πίνακας 2.1:** Ενθαλπία Σχηματισμού αταξιών Frenkel και Schottky, για διάφορες ενώσεις. 14

## Κεφάλαιο 3

**Πίνακας 3.1:** Ελληνικός Οδικός Χάρτης ..... 51

## Κεφάλαιο 5

**Πίνακας 5.1:** Πλεγματικές Παράμετροι των Στερεών Διαλυμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M} = \text{Al, Fe, Cu}$ ..... 73

**Πίνακας 5.2:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ..... 77

**Πίνακας 5.3:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , σε περιβάλλον αέρα.. 86

**Πίνακας 5.4:** Θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Al, Cu}$ )..... 89

**Πίνακας 5.5:** Πλεγματικές Παράμετροι, θεωρητική και σχετική πυκνότητα των  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ..... 92

**Πίνακας 5.6:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα. .... 99

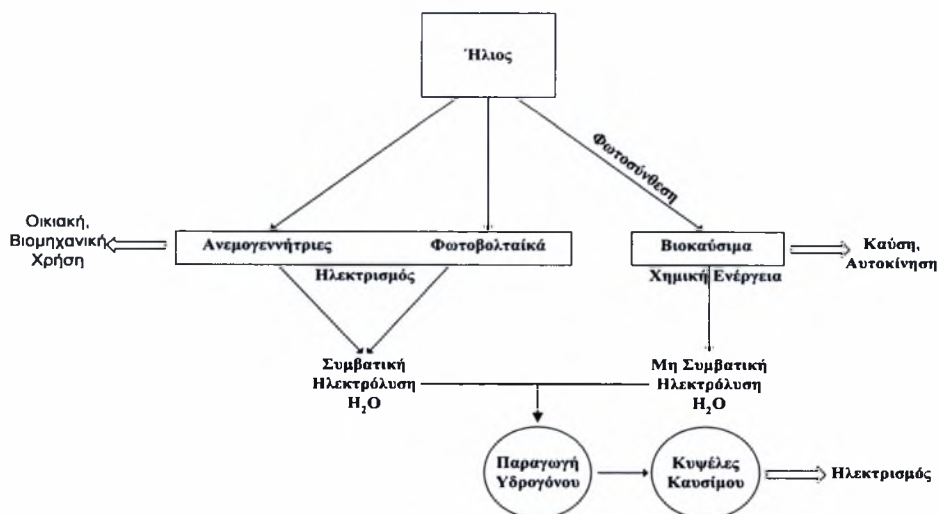
**Πίνακας 5.7:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα... 103



### Αντικείμενο και Στόχοι της Εργασίας

Δεν υπάρχει η παραμικρή αμφιβολία ότι η ενέργεια είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα της καθημερινής μας ζωής. Το μεγαλύτερο ποσοστό της προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία, ως γνωστόν, αποτελούν μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και επιπλέον προκαλούν ανεπανόρθωτη μόλυνση στο περιβάλλον (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Για τους παραπάνω λόγους, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας, οι οποίες θα είναι ανανεώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον. Η αιολική και η ηλιακή ενέργεια καθώς επίσης και η βιομάζα αποτελούν λύσεις στο πρόβλημα, όμως εξαιτίας της περιοδικότητας τους δεν είναι και τόσο σταθερές.

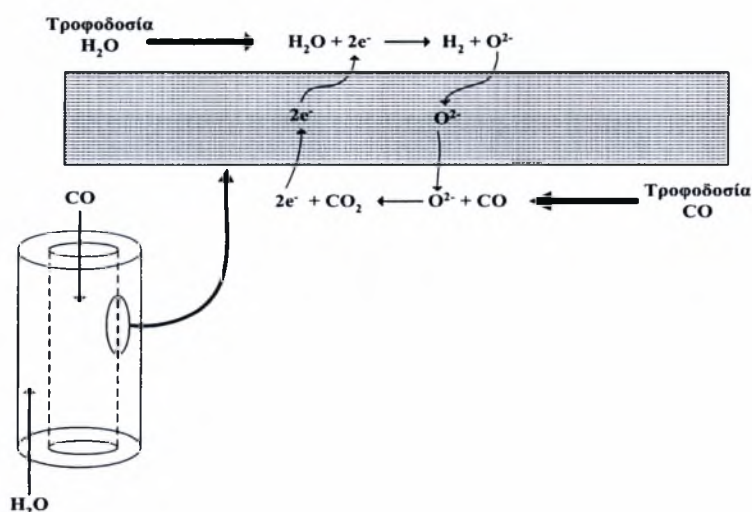
Το υδρογόνο, παρά το γεγονός ότι δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί έναν ιδανικό ενεργειακό φορέα για να υποστηρίξει την ενεργειακή ανάπτυξη [1-4]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρισμού τόσο σε συμβατικά όσο και σε μη-συμβατικά συστήματα (λ.χ. σε κυψέλες καυσίμου) με μεγάλες αποδόσεις, ενώ παράλληλα το μόνο προϊόν της καύσης του είναι το νερό. Για να στηριχθεί η οικονομία υδρογόνου, κρίνεται απαραίτητη η παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές, καθώς μέχρι σήμερα, η πλέον διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής του προκύπτει από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων και ιδιαίτερα από το φυσικό αέριο [1-3]. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται στροφή στην παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ειδικότερα μέσω της ηλιακής ενέργειας, η οποία αποτελεί την κατεξοχήν ενεργειακή πηγή του πλανήτη μας. Όπως φαίνεται και στο (Σχήμα 1.1) η ενέργεια που προέρχεται (άμεσα ή έμμεσα) από τον ήλιο μετατρέπεται με την βοήθεια των φωτοβολταϊκών στοιχείων και των ανεμογεννητριών αντίστοιχα, σε ηλεκτρική. Επιπλέον, η ηλιακή ενέργεια με τη βοήθεια των φυτών και της διεργασίας της φωτοσύνθεσης, μετατρέπεται σε βιολογική ενέργεια απ' όπου προκύπτουν τα βιοκαύσιμα (βιοαιθανόλη, βιοντήζελ κλπ).



**Σχήμα 1.1:** Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια.

Η αναγκαιότητα χρήσης εναλλακτικών καυσίμων, όπως το υδρογόνο, επιβάλλει την ανάπτυξη συστημάτων, τα οποία θα αξιοποιούν την χημική ενέργεια διαφόρων συστατικών προς την παραγωγή του ( $H_2$ ) μέσω ηλεκτρόλυσης του  $H_2O$ . Τα συγκεκριμένα συστήματα, η αρχή λειτουργίας των οποίων απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2, δύνανται να χρησιμοποιηθούν και για το μελλοντικό σενάριο της αξιοποίησης της χημικής ενέργειας της βιομάζας για την παραγωγή  $H_2$ .

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εστιάζεται στην κατεύθυνση της παραγωγής υδρογόνου με την χρήση μη συμβατικών συσκευών ηλεκτρόλυσης. Για τον σκοπό αυτό κρίνεται απαραίτητη η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός νέων υλικών, τα οποία παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα, ιοντική και ηλεκτρονιακή.



**Σχήμα 1.2:** Αρχή λειτουργίας υλικών που εμφανίζουν μικτή αγωγιμότητα και αναμένεται να βρουν εφαρμογή σε αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης («μη συμβατικές» συσκευές ηλεκτρόλυσης) για την παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του νερού.

Συγκεκριμένα, στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στην ανάπτυξη της αγωγιμότητας.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για την ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών μορφών ενέργειας και τον ρόλο του υδρογόνου σε αυτήν την κατεύθυνση. Παρατίθενται οι μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου και ο λόγος που επιλέγεται η ηλεκτρόλυση.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία, η οποία ακολουθήθηκε και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων της αγωγιμότητας των υλικών που επιλέχθηκαν.

Τέλος, στο πρώτο μέρος του πέμπτου κεφαλαίου παρατίθενται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις αγωγιμότητας για το υλικό  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) και την εξάρτησή της από τον χρόνο και την μερική πίεση του οξυγόνου σε περιβάλλον αέρα και στο δεύτερο μέρος οι αντίστοιχες μετρήσεις της αγωγιμότητας για το υλικό  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ .



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### 2.1 Εισαγωγή

Στο τρέχον κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο, το οποίο παρατίθεται με σκοπό να γίνουν κατανοητά τα αίτια, τα οποία οδήγησαν στην πραγματοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Αναλυτικότερα στο τμήμα αυτό παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με:

- α) την ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης και συγκεκριμένα τους χημικούς δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των στερεών και η ταξινόμηση των στερεών σύμφωνα με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες,
- β) τις αταξίες που δημιουργούνται σε στη δομή των περοβσκιτικών και φθοριτικών οξειδίων, οι οποίες αποτελούν αιτία της δημιουργίας της αγωγιμότητας,
- γ) τους στερεούς ηλεκτρολύτες, τον διαχωρισμό τους και το πεδίο εφαρμογών τους.

#### 2.2 Ηλεκτροχημεία Στερεής κατάστασης

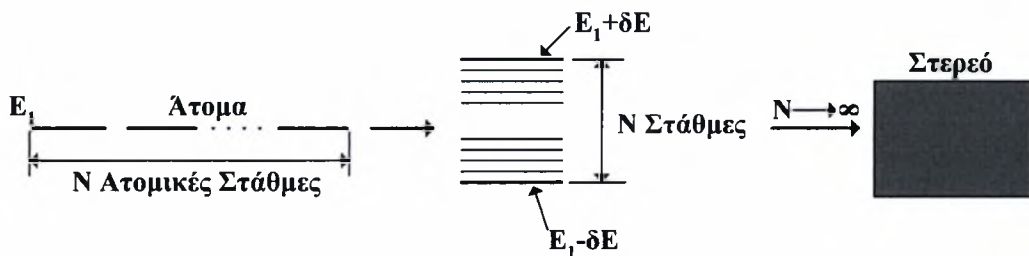
##### 2.2.1 Οι χημικοί δεσμοί στα στερεά

Με τον όρο στερεό σώμα εννοούμε ένα μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων που συγκρατούνται μεταξύ τους. Τα άτομα αυτά μπορεί να είναι περιοδικά διατεταγμένα, οπότε έχουμε κρυσταλλικό στερεό, ή μη περιοδικά (τυχαία), οπότε έχουμε άμορφο στερεό. Οι δεσμοί στα στερεά είναι παρόμοιοι με τους δεσμούς στα μόρια. Η αλληλεπίδραση μεταξύ θετικών (από τους πυρήνες) και αρνητικών (από τα ηλεκτρόνια) φορτίων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού. Μέσω της κβαντομηχανικής μελέτης της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων των στερεών σωμάτων επιτυγχάνεται η κατανόηση της αγωγιμότητάς τους, η οποία από υλικό σε υλικό παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις και "περίεργη" εξάρτησή από τη θερμοκρασία. Υπενθυμίζεται ότι η κλασική φυσική αποδίδει την αγωγιμότητα των μετάλλων σε κρούσεις των ηλεκτρονίων σθένους (τα οποία συμπεριφέρονται σαν να ήταν ελεύθερα) με τα ιόντα του μετάλλου. Η θεώρηση όμως αυτή

οδηγεί σε τιμές αγωγιμότητας πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές (ή, ισοδύναμα, σε τιμές ειδικής αντίστασης,  $\rho = 1/\sigma$ , πολύ μεγαλύτερες από τις πειραματικές.)

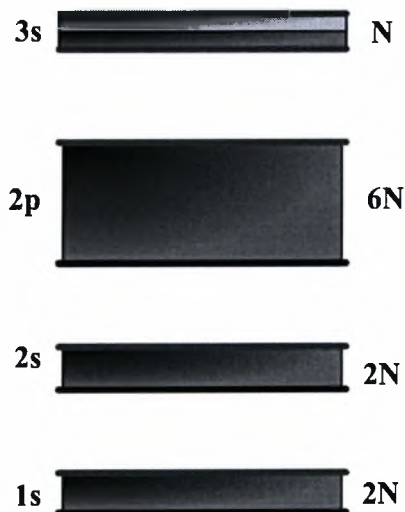
### 2.2.2 Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών

Όταν δύο άτομα έρχονται κοντά για να σχηματίσουν ένα μόριο, οι ατομικές τους στάθμες αναδιατάσσονται και δίνουν τις στάθμες του μορίου, λόγω της μεταβολής του δυναμικού που υφίστανται τα ηλεκτρόνια. Όταν περισσότερα από δύο άτομα ( $N > 2$ ) έρχονται σε επαφή για να σχηματίσουν ένα στερεό, η εικόνα είναι ανάλογη με αυτήν που πραγματοποιείται στο σχηματισμό ενός μορίου και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1, στο οποίο όπως φαίνεται από  $N$  ατομικές στάθμες προκύπτουν  $N$  στάθμες του στερεού.



**Σχήμα 2.1:** Ο σχηματισμός μια ενεργειακής ζώνης στερεού από  $N \rightarrow \infty$  άτομα που έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό [5].

Επομένως, όταν  $N \rightarrow \infty$  από κάθε ατομική στάθμη έχουμε μια "ενεργειακή ζώνη", δηλαδή μια ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι εν λόγω ζώνες για το νάτριο ( $\text{Na}$ ).



**Σχήμα 2.2:** Οι ενεργειακές ζώνες που προκύπτουν από τις στάθμες του  $\text{Na}$  σε έναν κρύσταλλο  $\text{Na}$  [5].

Οι περιοχές μεταξύ των ενεργειακών ζωνών είναι απαγορευμένες για τα ηλεκτρόνια του στερεού και είναι γνωστές ως ενεργειακά χάσματα. Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων, που σχηματίζουν το στερεό, είναι πλήρως κατειλημμένη ή όχι, η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι αντίστοιχα πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη, τα ηλεκτρόνιά της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού – (δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, αφού δεν υπάρχουν για αυτά διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες). Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, δεδομένου ότι αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Η τελευταία αυτή μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας και τα ηλεκτρόνιά της ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, λέγεται ζώνη σθένους.

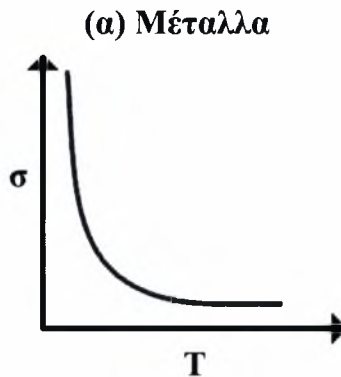
Η κβαντομηχανική μελέτη της κίνησης των ηλεκτρονίων στο στερεό αναφέρει ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται μέσα στον όγκο του στερεού σαν να ήταν ελεύθερα, χωρίς όμως να συγκρούονται με τα ιόντα (λόγω της κυματικής συμπεριφοράς τους). Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό ορίζεται ως ενέργεια *Fermi* του στερεού (υπολογίζεται θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου του στερεού κινούνται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο σαν να ήταν ελεύθερα και υπολογίζεται από το κάτω όριο της τελευταίας κατειλημμένης ζώνης – τυπική τιμή της είναι τα  $\sim 5$  eV). Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως κατειλημμένη ή όχι, τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς (μέταλλα) και ημιαγωγούς.

### 2.2.3 Αγωγοί (μέταλλα)

Στους αγωγούς (μέταλλα) η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη (Σχήμα 2.4-αριστερά). Έτσι, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτήν, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια *Fermi*, μπορούν να κινηθούν με πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται αγωγίμο.

Αφού, όπως προαναφέρθηκε, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δε συγκρούονται με τα περιοδικά διατεταγμένα ιόντα του κρυστάλλου, σε ένα μέταλλο θα αναμενόταν μηδενική αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων και επομένως άπειρη αγωγιμότητα, γεγονός που δεν υφίσταται, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει καθώς τα ηλεκτρόνια, μπορεί να μην συγκρούονται με τα ιόντα του κρυστάλλου, συγκρούονται όμως με τις κρυσταλλικές αταξίες (προσμίξεις, δομικές αταξίες) και με τα υπόλοιπα ιόντα, μέσω ταλαντώσεων. Αυτό που συνεισφέρει δηλαδή στην αντίσταση του μετάλλου είναι οι αταξίες

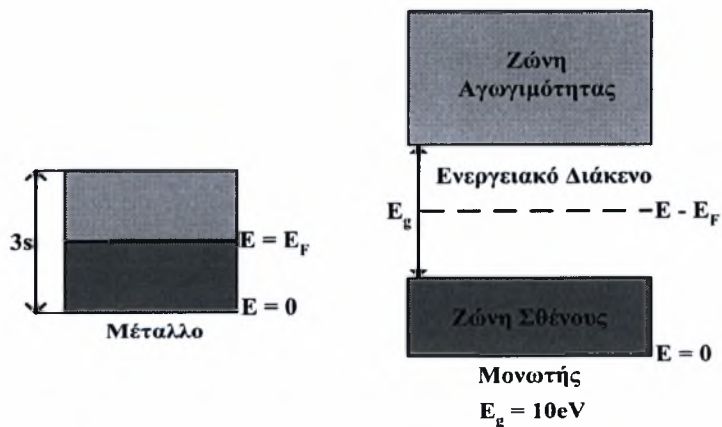
και οι ιοντικές ταλαντώσεις. Εφόσον οι ιοντικές ταλαντώσεις αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, θα αυξάνεται και η ειδική αντίσταση των μετάλλων, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η αγωγιμότητα. Η τυπική εξάρτηση της αγωγιμότητας των μετάλλων από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



**Σχήμα 2.3:** Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των μετάλλων [5].

#### 2.2.4 Μονωτές

Στους μονωτές η ηλεκτρονιακή διάταξη είναι αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4-δεξιά: Δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και σε μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 10eV, άρα είναι αδύνατο με θερμική διέγερση ή με ηλεκτρικά πεδία να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας). Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.



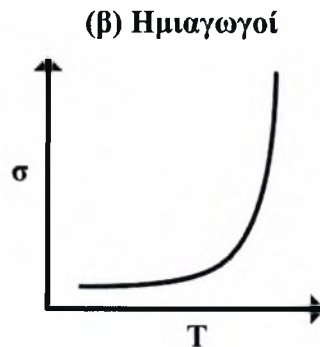
**Σχήμα 2.4:** Ηλεκτρονιακή διάταξη μετάλλου (αριστερά) και μονωτή (δεξιά) σε  $T=0\text{ K}$  [5].

#### 2.2.5 Ημιαγωγοί

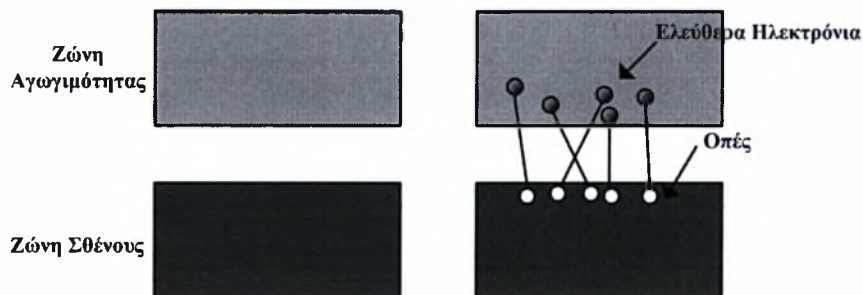
Εκτός από τους μονωτές και τους αγωγούς υπάρχει και μια ενδιάμεση κατηγορία υλικών, με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, οι ημιαγωγοί. Η ηλεκτρονιακή διάταξη των ημιαγωγών είναι παρόμοια με εκείνη των μονωτών, με την διαφορά ότι το ενεργειακό

διάκενο (χάσμα) σε αυτήν την περίπτωση είναι πολύ μικρότερο (0.5-3 eV). Έτσι, ενώ για  $T=0$  K οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ορισμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται αγώγιμο.

Όσον αφορά στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, αυτή έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Σε αντίθεση με τα μέταλλα, οι ημιαγωγοί παρουσιάζουν αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία, καθώς στην περίπτωση αυτή αυξάνονται τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.



**Σχήμα 2.5:** Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των ημιαγωγών [5].



**Σχήμα 2.6:** Ηλεκτρονική διάταξη ημιαγωγού σε  $T=0$  K (αριστερά) και σε  $T>0$  K (δεξιά) [5].

Ένα άλλο ενδιαφέρον φαινόμενο στους ημιαγωγούς είναι ότι όταν ορισμένα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, οι κενές θέσεις που αφήνουν, - τις οποίες ονομάζουμε οπές, - μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν με αυτόν τον τρόπο στην αγωγιμότητα του υλικού (Σχήμα 2.6). Το αποτέλεσμα είναι ότι έχουμε αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους. Για την περιγραφή της αγωγιμότητας αυτής δεν ενδείκνυται η μελέτη της κίνησης των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις οπές αλλά της κίνησης των ίδιων των οπών (ως αποτέλεσμα της μετακίνησης των ηλεκτρονίων).

Οι οπές αλληλεπιδρούν με το εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Επομένως οι ημιαγωγοί εμφανίζουν δύο είδη φορέων αγωγιμότητας: (i):



Ελεύθερα ηλεκτρόνια (στη ζώνη αγωγιμότητας) και (ii): οπές (στη ζώνη σθένους). Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών.

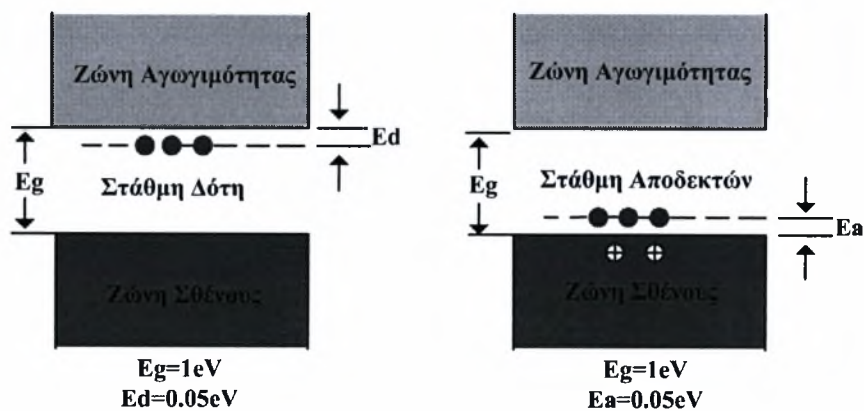
#### 2.2.6 Νόθευση ημιαγωγών και εφαρμογές

Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις (ενδογενής ημιαγωγός), ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών ενώ η αγωγιμότητα είναι καθορισμένη για ορισμένη θερμοκρασία. Με την τεχνολογική επανάσταση που έφεραν οι ημιαγωγοί, υπάρχει η δυνατότητα να μεταβληθεί η αγωγιμότητα μέσω νόθευσής τους (doping) με ξένα άτομα. Η νόθευση ενός ημιαγωγού με άτομα που έχουν  $A$  ηλεκτρόνια σθένους πραγματοποιείται με την προσθήκη ενός ή περισσότερων ατόμων με:

1.  $A+1$  ηλεκτρόνια σθένους
2.  $A-1$  ηλεκτρόνια σθένους

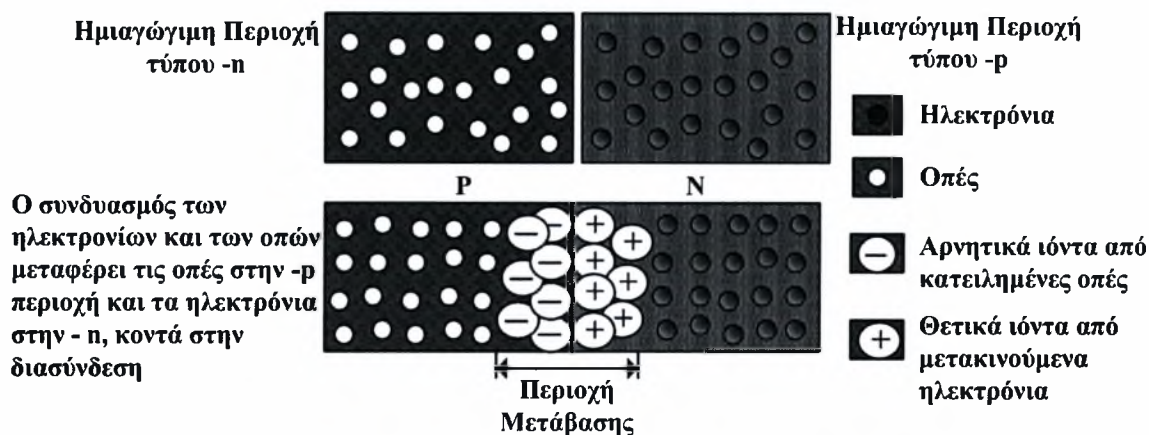
Στην περίπτωση (1)  $A$  ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα δημιουργήσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο (άτομο δότης) με αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο του δότη, το οποίο έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, να παραμείνει "αδέσμευτο" (βλ. Σχήμα 2.7-αριστερά). (Συγκεκριμένα, η προσθήκη του ξένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο). Το ηλεκτρόνιο αυτό με μικρή θερμοκρασιακή διέγερση μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνει ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Σε ημιαγωγούς με τέτοιου είδους εμπλουτισμό, οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια, άρα αρνητικοί, και οι ημιαγωγοί ονομάζονται τύπου -n (από το αγγλικό negative - αρνητικό).

Στην περίπτωση (2) τα  $A-1$  ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο και μένει "αδέσμευτο" ένα ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού, το οποίο έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη σθένους (βλ. Σχήμα 2.7- δεξιά). Ακριβέστερα, η προσθήκη του ξένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο. Η ενεργειακή αυτή στάθμη μπορεί πολύ εύκολα να καταληφθεί από άλλο ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους, αφήνοντας μια οπή, η οποία μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Οι ημιαγωγοί που προκύπτουν από τέτοιου είδους εμπλουτισμό λέγονται τύπου -p (positive-θετικό), καθώς οι φορείς της αγωγιμότητας είναι κυρίως οπές. Τυπικές τιμές πυκνότητας εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές είναι  $10^9$ - $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. (Η τυπική πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων στα συνήθη μέταλλα είναι της τάξης  $\sim 10^{24}$  cm<sup>-3</sup>.)



**Σχήμα 2.7:** Ηλεκτρονική διάταξη ημιαγωγού τύπου -n (αριστερά) και τύπου -p (δεξιά) [5].

Αν φέρουμε σε επαφή έναν ημιαγωγό τύπου -p με ένα ημιαγωγό τύπου -n η διάταξη που προκύπτει λέγεται επαφή p-n (Σχήμα 2.8).



**Σχήμα 2.8:** Ο σχηματισμός επαφής p-n. Η επαφή μπορεί να είναι αγωγίμη μόνο από αριστερά προς δεξιά [5].

### 2.3 Αταξίες και μη - Στοιχειομετρία

Σε έναν τέλειο κρύσταλλο τα άτομα βρίσκονται στην σωστή θέση της δομής. Αυτή η κατάσταση βρίσκεται σε θερμοκρασία  $T = 0 \text{ K}$ , ενώ πάνω από αυτήν την θερμοκρασία δημιουργούνται αταξίες, οι οποίες μπορεί να είναι εκτεταμένες, όπως είναι οι εξαρθρώσεις (Σχήμα 2.9). Αταξίες όμως μπορούν να υπάρχουν και σε απομονωμένα άτομα, οι λεγόμενες σημειακές αταξίες (point defects), οι οποίες δημιουργούνται εξαιτίας της παρουσίας ξένων ατόμων σε κάποια συγκεκριμένη θέση ή σε κάποια κενή θέση, όπου και θα περιμέναμε να υπάρχει κάποιο άτομο. Οι εν λόγω αταξίες επιφέρουν σημαντικές επιδράσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στερεών. Οι αταξίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1. στοιχειομετρικές αταξίες (ή εσωτερικές), στις οποίες η κρυσταλλική σύνθεση μένει αμετάβλητη, καθώς οι αταξίες σχηματίζονται στο πλέγμα και

2. μη στοιχειομετρικές αταξίες (ή εξωτερικές), οι οποίες σχηματίζονται σαν συνέπεια της αλλαγής στην κρυσταλλική σύνθεση ή γενικά όταν κάποιο ξένο άτομο εισέλθει στην κρυσταλλική δομή.

Οι τρεις τύποι των σημειακών αταξιών είναι οι παρακάτω:

- Αταξίες κατά Schottky (εσωτερικές σημειακές αταξίες)
- Αταξίες κατά Frenkel (εσωτερικές σημειακές αταξίες)
- Αταξίες κατά Koch – Wagner (εξωτερικές σημειακές αταξίες)

Οι αταξίες κατά Frenkel παρουσιάσθηκαν από τον Frenkel το 1926 [6]. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, μερικά από τα ιόντα του κρυστάλλου κινούνται από τις κανονικές τους πλεγματικές θέσεις σε ενδιάμεσες, εξαιτίας θερμικής διακύμανσης, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ενδιάμεσα ιόντα. Τα ενδιάμεσα ιόντα ταλαντεύονται στις θέσεις τους και μετακινούνται σε άλλες ενδιάμεσες θέσεις λόγω θερμικής διακύμανσης, χημικής διάχυσης, ή παραγόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι ελεύθερες πλεγματικές θέσεις που αφήνουν τα ενδιάμεσα ιόντα μπορούν να καλυφθούν από άλλα σημειακά ιόντα του πλέγματος, με αποτέλεσμα να κινούνται και άλλες κενές θέσεις στον κρύσταλλο (αταξίες Frenkel).

Οι αταξίες κατά Schottky παρουσιάσθηκαν από τον Schottky το 1935 για να εξηγήσουν την ανοδική και καθοδική αγωγιμότητα στα κρυσταλλικά ιόντα [7]. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, υπάρχει ίδιος αριθμός καθοδικών και ανοδικών κενών θέσεων στα κρυσταλλικά ιόντα, ενώ η εμφάνιση και η εξαφάνιση τους πραγματοποιείται κυρίως στην κρυσταλλική επιφάνεια ή στην περιοχή της εξάρθρωσης.



Σχήμα 2.9: Δομή τέλει κρυστάλλου (β), αταξίες τύπου Schottky (α) και τύπου Frenkel (γ).

Η ύπαρξη αταξιών κατά Schottky ή Frenkel σε έναν κρύσταλλο καθορίζεται από την ιοντική ακτίνα, την ενέργεια van der Waals, και την διηλεκτρική σταθερά. Οι αταξίες κατά Frenkel παρουσιάζονται συνήθως όταν η ακτίνες των ιόντων διαφέρουν σημαντικά και η ενέργεια van der Waals και η διηλεκτρική σταθερά είναι μεγάλες. Οι αταξίες κατά Schottky, από την άλλη μεριά, σχηματίζονται όταν οι ακτίνες των κατιόντων και των ανιόντων και οι



ικανότητα τους να πολωθούν είναι μικρές και η ενέργεια van der Waals και η διηλεκτρική σταθερά είναι επίσης αρκετά μικρές [7, 8].

Οι αταξίες κατά Koch – Wagner εισήχθησαν από τους Koch και Wagner το 1937 [9]. Πραγματοποιούνται όταν εισάγονται προσμίξεις ή εμπλουτισμοί στο πλέγμα του κρυστάλλου, για παράδειγμα, όταν το οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) διαλύεται στην ζιρκονία ( $\text{ZrO}_2$ ), για να σχηματίσει ένα στερεό διάλυμα, ή όταν ένα δισθενές ιόν  $\text{Ca}^{2+}$  αντικαθιστά το τετρασθενές  $\text{Zr}^{4+}$ , και σχηματίζει κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα της  $\text{ZrO}_2$  (ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική-ουδετερότητα στον κρύσταλλο). Με τον ίδιο τρόπο, σχηματίζονται κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου όταν ένα τρισθενές μεταλλικό οξείδιο, όπως είναι η ύττρια ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) και η υτέρμπια ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), διαλύονται στη  $\text{ZrO}_2$ .

### 2.3.1 Η Συγκέντρωση των Αταξιών

Ο σχηματισμός των αταξιών αποτελεί πάντοτε μία ενδόθερμη διαδικασία, καθώς απαιτείται ενέργεια για να πραγματοποιηθεί [10]. Στους κρυστάλλους η συγκέντρωσή τους, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι πολύ μικρή, καθώς ο σχηματισμός τους παράγει ένα ανάλογο κέρδος σε εντροπία, οπότε η ενθαλπία σχηματισμού εξισορροπείται με αυτό το κέρδος. Το αποτέλεσμα είναι ότι η ολική αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του κρυστάλλου ισούται με μηδέν, όπως προκύπτει και από την σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Ο αριθμός των αταξιών κατά Schottky σε έναν κρύσταλλο δομής  $\text{MX}$  δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$n_s = N \exp(-\Delta H_s / 2kT) \quad (2.2)$$

,όπου  $n_s$  είναι ο αριθμός αταξιών κατά Schottky ανά μονάδα όγκου,  $T$  η θερμοκρασία σε  $\text{K}$ ,  $k$  η σταθερά του Boltzmann ( $1.380622 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), και  $\Delta H_s$  η ενθαλπία που απαιτείται για τον σχηματισμό μιας αταξίας. Η παραπάνω σχέση αποδεικνύεται από την ισορροπία της συγκέντρωσης των αταξιών κατά Schottky, λαμβάνοντας υπόψη την μεταβολή της εντροπίας, η οποία προκαλείται από τις ταλαντώσεις των ατόμων γύρω από τις αταξίες και από την ταξινόμηση των αταξιών.

Σε έναν κρύσταλλο με  $N$  θέσεις κατιόντων και  $N$  θέσεις ανιόντων, αν ο αριθμός των αταξιών είναι  $n_s$  ανά μονάδα όγκου, τότε για δεδομένη θερμοκρασία θα υπάρχουν  $n_s$  κενές θέσεις κατιόντων και  $n_s$  κενές θέσεις ανιόντων, αντίστοιχα. Τότε σύμφωνα με την φόρμουλα του Boltzmann η εντροπία του συγκεκριμένου συστήματος θα είναι:

$$S = k \ln W \quad (2.3)$$

όπου  $W$  είναι ο συνολικός αριθμός των μεθόδων διανομής των  $n_s$  αταξιών σε  $N$  πιθανές θέσεις (περιλαμβάνει την ταξινόμηση των κενών θέσεων των κατιόντων και των ανιόντων- $W = W_c W_a$ ) και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$W = \left( \frac{N!}{(N - n_s)! n_s!} \right)^2 \quad (2.4)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.4) στην (2.3) παίρνουμε τη μεταβολή της εντροπίας, λόγω εισαγωγής των αταξιών στον κρύσταλλο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην ισορροπία και για σταθερή θερμοκρασία, η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs του συστήματος πρέπει να είναι ελάχιστη, δηλαδή:

$$\left( \frac{d\Delta G}{dn_s} \right) = 0 \quad (2.5)$$

και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.1) τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει μετά από σειρά πράξεων η εξίσωση (2.2).

Ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία, προκύπτει ο αριθμός των αταξιών κατά Frenkel σε έναν κρύσταλλο με δομή  $MX$ , ο οποίος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp(-\Delta H_F / 2kT) \quad (2.6)$$

όπου  $n_F$  είναι ο αριθμός αταξιών κατά Frenkel ανά μονάδα όγκου,  $N$  είναι ο αριθμός των θέσεων του πλέγματος,  $N_i$  είναι ο αριθμός των ενδιάμεσων διαθέσιμων θέσεων και  $\Delta H_F$  η ενθαλπία που απαιτείται τον σχηματισμό μιας αταξίας. Εάν  $\Delta H_F$  είναι η ενθαλπία σχηματισμού ενός mole της αταξίας κατά Frenkel η παραπάνω εξίσωση (2.6) γίνεται:

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp(-\Delta H_F / 2RT) \quad (2.7)$$

Στον Πίνακα 2.1 παρατίθενται ορισμένες ενθαλπίες σχηματισμού για αταξίες τύπου Frenkel και Schottky για διάφορους κρυστάλλους. Από τον Πίνακα 2.1 και την εξίσωση (2.1) μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των αταξιών που υπάρχουν σε έναν κρύσταλλο. Έτσι υποθέτοντας ότι το  $\Delta H_s$  έχει μία τιμή περίπου  $5 \times 10^{-19}$  J και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.1) προκύπτει ότι η αναλογία των ελεύθερων θέσεων  $n_s/N$  στους 300 K είναι  $6.12 \times 10^{-27}$ , ενώ στους 1000 K αυξάνεται σε  $1.37 \times 10^{-8}$ . Αυτό αποδεικνύει πόσες λίγες αταξίες κατά Schottky υπάρχουν σε θερμοκρασία δωματίου. Ακόμα και όταν η θερμοκρασία είναι 1000 K, υπάρχουν μόνο μία ή δύο κενές θέσεις στα εκατό εκατομμύρια. Αυτό που καθορίζει την δημιουργία αταξιών τύπου Frenkel ή Schottky σε έναν κρύσταλλο είναι η τιμή του  $\Delta H$ , και

πιο συγκεκριμένα επικρατεί η αταξία με την χαμηλότερη τιμή της ενθαλπίας. Βέβαια σε ορισμένους κρυστάλλους μπορεί να παρατηρηθούν και οι δύο τύποι των αταξιών.

**Πίνακας 2.1:** Ενθαλπία Σχηματισμού αταξιών Frenkel και Schottky, για διάφορες ενώσεις.

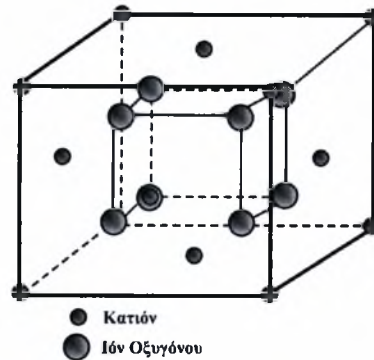
Αταξίες	Ένωση	$\Delta H$ ( $10^{-19}$ J)	$\Delta H$ (eV)
<b>Schottky</b>	MgO	10.57	6.60
	CaO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26
<b>Frenkel</b>	UO <sub>2</sub>	5.45	3.40
	ZrO <sub>2</sub>	6.57	4.10
	CaF <sub>2</sub>	4.49	2.80
	SrF <sub>2</sub>	1.12	0.70
	AgCl	2.56	1.60
	AgBr	1.92	1.20
	$\beta$ - AgI	1.12	0.70

Για να πραγματοποιηθεί αλλαγή στις ιδιότητες των κρυστάλλων, και ειδικότερα της ιοντικής αγωγιμότητάς τους, μπορεί να γίνει εισαγωγή περισσότερων αταξιών στον κρύσταλλο. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας, η μείωση της ενθαλπίας καθώς και η τοποθέτηση προσμίξεων στον κρύσταλλο.

### 2.3.2 Αταξίες σε Οξείδια Φθοριτικής Δομής

Τα οξείδια φθοριτικής δομής είναι συνήθως ιοντικοί αγωγοί και χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρολύτες στα SOFCs. Η φθοριτική δομή (CaF<sub>2</sub>) υιοθετείται από αρκετά οξείδια της

μορφής  $\text{MO}_2$ , όπου Μ είναι ένα μεγάλο τετρασθενές κατιόν, όπως το  $\text{Th}^{4+}$  και το  $\text{Ce}^{4+}$ , όπως και από ενώσεις αλογόνων, σουλφιδίων, υδριδίων και διμεταλλικών συστατικών της σύνθεσης  $\text{AX}_2$ . Η μοναδιαία κυψέλη του οξειδίου με φθοριτική δομή έχει τη δομή  $\text{M}_4\text{O}_8$ . Η δομή αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 2.10.



**Σχήμα 2.10:** Κρυσταλλική δομή οξειδίου με φθοριτική δομή.

Σε αυτή την φθοριτική δομή, κάθε μεταλλικό ιόν περιστοιχίζεται από οκτώ ιόντα οξυγόνου, σχηματίζοντας μία χωροκεντρωμένη κυβική δομή και κάθε ιόν οξυγόνου περιστοιχίζεται από τέσσερα μεταλλικά ιόντα σχηματίζοντας μία τετραεδρική διάταξη. Για τον σχηματισμό της φθοριτικής δομής σε ένα οξείδιο του τύπου  $\text{MO}_2$ , η ελάχιστη αναλογία ιοντικής ακτίνας (αναλογία ακτίνας μετάλλου- ιόντος προς ακτίνα ιόντος- οξυγόνου) πρέπει να είναι 0.732. Υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ορισμένα οξείδια τύπου  $\text{MO}_2$  δεν έχουν φθοριτική δομή καθώς η αναλογία της ιοντικής τους ακτίνας δεν είναι ικανοποιητική. Παράδειγμα αποτελεί η ζιρκονία ( $\text{ZrO}_2$ ).

Σε θερμοκρασία δωματίου, η  $\text{ZrO}_2$  έχει μονοκλινική κρυσταλλική δομή, η οποία αλλάζει σε τετραγωνική στους  $1170^\circ\text{C}$ , ενώ η φθοριτική υφίσταται μόνο σε θερμοκρασίες άνω των  $2370^\circ\text{C}$ . Παρόλα αυτά, η προσθήκη συγκεκριμένων οξειδίων με διαφορετικά σθένη σταθεροποιεί την φθοριτική δομή του  $\text{ZrO}_2$  από την θερμοκρασία δωματίου έως το σημείο βρασμού του ( $2680^\circ\text{C}$ ). Η δομή αυτή σταθεροποιείται με απευθείας αντικατάσταση δισθενών ή τρισθενών κατιόντων κατάλληλου μεγέθους για το κατιόν  $\text{Zr}^{4+}$  του πλέγματος. Σε αυτήν την περίπτωση, δημιουργούνται πλεγματικές αταξίες με σκοπό να διατηρήσουν την ηλεκτρική ουδετερότητα στο στερεό διάλυμα. Τα πιθανά μοντέλα των δομικών αταξιών σε αυτήν την περίπτωση είναι (i) το μοντέλο με μία κενή θέση ιόντος οξυγόνου με όλα τα μεταλλικά ιόντα να είναι σταθεροποιημένα στα πλεγματικά τους σημεία, (ii) το μοντέλο με ενδιάμεσα κατιόντα με όλα τα ιόντα να είναι σταθεροποιημένα σε όλες τις πλεγματικές τους

θέσεις (τύπου Frenkel) και (iii) το μοντέλο που περιλαμβάνει τα δύο παραπάνω μοντέλα (τύπου Schottky).

Είναι γνωστό πως το μοντέλο της κενής θέσης ιόντων οξυγόνου εφαρμόζεται στη σταθεροποιημένη  $ZrO_2$ . Για παράδειγμα, μετρήσεις της πυκνότητας επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αταξιών ιόντων οξυγόνου σε συστήματα  $ZrO_2 - CaO$  [11 - 13]. Το μοντέλο με μία κενή θέση ιόντος οξυγόνου επιβεβαιώθηκε μέσω ακτινών  $-X$  [14, 15], διάθλαση νετρονίων [16 - 18] και μετρήσεις της σταθεράς διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στα στερεά διαλύματα  $ZrO_2 - CaO$  [19]. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τη σταθεροποιημένη ζirkονία, τη δημήτρια και άλλους αγωγούς ιόντων οξυγόνου που παρουσιάζουν φθοριτική δομή. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου στη σταθεροποιημένη  $ZrO_2$  δίνει ώθηση στην κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αγωγιμότητά τους. Η αγωγιμότητα πραγματοποιείται σαν απόρροια της κίνησης των ιόντων οξυγόνου διαμέσω των κενών θέσεων.

### 2.3.3 Δομή των αταξιών των ντοπαρισμένων $MO_2$

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ντοπαρισμένα οξείδια  $MO_2$ , όπως είναι η  $ZrO_2$  εμφανίζουν αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου μέσω των κενών τους θέσεων. Παρόλα αυτά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να εμφανίζεται όχι μόνο λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου αλλά και λόγω φορέων ηλεκτρικού φορτίου. Για παράδειγμα, και οι δύο τύποι αγωγιμότητας (ιοντική και ηλεκτρονιακή) μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα. Ο αριθμός μεταφοράς ιόντων ενός αγωγού ιόντων οξυγόνου (η αναλογία της ιοντικής αγωγιμότητας προς την ολική αγωγιμότητα) μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το αέριο περιβάλλον (την μερική πίεση του οξυγόνου). Για αυτόν τον λόγο, είναι πιθανή μία αλλαγή στην δομή των αταξιών (και συνεπώς και στην αγωγιμότητα) ενός αγωγού ιόντων οξυγόνου με την αλλαγή της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Στην συνέχεια εξετάζεται η εξάρτηση της δομής των αταξιών από την μερική πίεση του οξυγόνου για ένα σύστημα,  $MO_2 - AO$ , υποθέτοντας ότι οι εσωτερικές αταξίες στο καθαρό  $MO_2$  είναι τύπου Schottky. Οι συμβολισμοί των Kroger - Vink χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αταξιών ( $V$  για τις κενές θέσεις, άγκιστρο για την συγκέντρωση,  $e^-$  και  $h^+$  για τα ενεργά φορτία των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα και  $n$  και  $p$  για τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών). Όλα τα παρακάτω αφορούν άμεσα την βιβλιογραφία [20 - 24].

Η ενσωμάτωση του  $AO$  στο  $MO_2$  εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$AO = A_M'' + V_O^{**} + O_O^{\times} \quad (2.8)$$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει μία κατάσταση στην οποία το M υποκαθιστά το A, δημιουργώντας μία διπλά αρνητικά φορτισμένη περιοχή και κρίνεται απαραίτητη η δημιουργία δύο θέσεων ανιόντων, με σκοπό να διατηρηθεί η κρυσταλλική δομή, με την μία περιοχή να είναι κατειλημμένη από ένα ιόν οξυγόνου και με την άλλη από μία κενή θέση, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα διπλά θετικό φορτίο. Η ενσωμάτωση του οξυγόνου του περιβάλλοντος στο στερεό MO<sub>2</sub> περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{2}O_2 + V_o^{\infty} + 2e' = O_o^* \quad (2.9)$$

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης δίνεται από την σχέση:

$$K = \frac{n^{-2}}{[V_o^{\infty}]} P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.10)$$

, ενώ η εσωτερική ισορροπία κατά Schottky του οξειδίου MO<sub>2</sub> δίνεται από την εξίσωση:

$$0 = V_M^{\prime\prime} + 2V_o^{\infty} \quad (2.11)$$

Η σταθερά ισορροπίας, K<sub>S</sub>, της εξίσωσης (2.11) δίνεται από την σχέση:

$$K_S = [V_M^{\prime\prime}][V_o^{\infty}]^2 \quad (2.12)$$

Οι εξισώσεις που περιγράφουν την εσωτερική ηλεκτρονιακή ισορροπία και την σταθερά ισορροπίας τους, K<sub>i</sub>, είναι οι ακόλουθες:

$$0 = h^{\circ} + e' \quad (2.13)$$

$$K_i = np \quad (2.14)$$

Για αυτές τις εξισώσεις η ηλεκτρική- ουδετερότητα περιγράφεται από:

$$n + 4[V_M^{\prime\prime}] + 2[A_M^{\prime\prime}] = p + 2[V_o^{\infty}] \quad (2.15)$$

#### ♦ Περιοχή χαμηλής μερικής πίεσης οξυγόνου

Στην περιοχή χαμηλής μερικής πίεσης οξυγόνου, όσο μειώνεται η πίεση του οξυγόνου η συγκέντρωση των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου αυξάνεται (με σκοπό να διατηρηθεί η σταθερά ισορροπίας K). Αυτή η αύξηση προκαλεί μείωση στην συγκέντρωση των μεταλλικών κενών θέσεων (για να διατηρηθεί η σταθερά του Schottky K<sub>S</sub>). Σε αυτή την κατάσταση ισχύει:

$$[V_o^{\infty}] \gg [V_M^{\prime\prime}] \quad (2.16)$$



Τελικά η συγκέντρωση των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου υπερέχει των  $A_M''$ , των οποίων η συγκέντρωση καθορίζεται από το επίπεδο του νοθευτή. Για αυτόν το λόγο το  $n$  πρέπει να αυξηθεί για να διατηρηθεί η ηλεκτρική-ουδετερότητα και επομένως το  $p$  πρέπει να μειωθεί. Σε αυτήν την περίπτωση η ηλεκτρική-ουδετερότητα που δίνεται από την εξίσωση (2.15) μειώνεται σε:

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2.17)$$

Από τις εξισώσεις (2.10) και (2.17) προκύπτει ότι η εξάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου από τις κενές θέσεις των ιόντων οξυγόνου, περιγράφεται από την σχέση:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = (4K)^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (2.18)$$

Η ίδια εξάρτηση από την πίεση του οξυγόνου προκύπτει και από την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων. Από τις εξισώσεις (2.12) και (2.18) προκύπτει η εξάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου από την συγκέντρωση των μεταλλικών κενών θέσεων, η οποία και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$[V_M^{\bullet\bullet}] = K_s (4K)^{2/3} P_{O_2}^{1/3} \quad (2.19)$$

Από τις εξισώσεις (2.14), (2.17) και (2.18) προκύπτει ότι η εξάρτηση της συνολικής συγκέντρωσης από την μερική πίεση του οξυγόνου είναι:

$$p = K_i \left( \frac{K}{2} \right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (2.20)$$

#### • Περιοχή ενδιάμεσης μερικής πίεσης οξυγόνου

Κάτω από ένα εύρος ενδιάμεσων πιέσεων οξυγόνου είναι πιθανό να προσεγγιστεί η ηλεκτρική-ουδετερότητα ως εξής:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [A_M^{\bullet}] \quad (2.21)$$

Η συσχέτιση αυτή προσδιορίζει ότι πάνω από αυτό το εύρος των ενδιάμεσων πιέσεων οξυγόνου, η συγκέντρωση των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου δεν εξαρτάται από την μερική πίεση αλλά καθορίζεται από το επίπεδο του νοθευτή. Ακολουθώντας τις ίδιες διαδικασίες με προηγουμένως, οι εξαρτήσεις των μερικών πιέσεων του οξυγόνου των αταξιών μπορούν να υπολογιστούν και δίνονται από τις εξισώσεις:

$$[V_M^{\bullet\bullet}] = \frac{K_s}{[A_M^{\bullet}]^2} \quad (2.22)$$

$$n = (K[A_M^{\bullet}])^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.23)$$

$$p = K_i \left( K [A_M''] \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (2.24)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις υποδηλώνουν πως όσο αυξάνεται η μερική πίεση του οξυγόνου τόσο μειώνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και αυξάνεται αυτή των οπών. Από την άλλη μεριά, η συγκέντρωση των κενών θέσεων των μεταλλικών ιόντων δεν εξαρτάται από την μερική πίεση του οξυγόνου και καθορίζεται μόνο από την  $K_S$  και την συγκέντρωση των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου.

#### • Περιοχή υψηλής μερικής πίεσης οξυγόνου

Σε σχετικά υψηλές πιέσεις οξυγόνου, η ηλεκτρική-ουδετερότητα περιγράφεται ως εξής:

$$p = 2 [A_M''] \quad (2.25)$$

Σε αυτό το εύρος των μερικών πιέσεων, η εξάρτηση από τις κενές θέσεις των ανιόντων και των κατιόντων δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$[V_O^{\bullet}] = \frac{4 [A_M'']^2}{K K_i^2} P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.26)$$

$$[V_M'''] = \frac{K_S K^2 K_i^4}{16 [A_M'']^4} P_{O_2} \quad (2.27)$$

και η ηλεκτρονιακή συγκέντρωση δίνεται από την σχέση:

$$n = \frac{K_i}{2 [A_M'']} \quad (2.28)$$

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εξίσωση (2.28), η ηλεκτρονιακή συγκέντρωση είναι σταθερή σε αυτή την περιοχή.

#### • Περιοχή πολύ υψηλής μερικής πίεσης οξυγόνου

Σε πολύ υψηλές πιέσεις οξυγόνου, η συγκέντρωση των κενών θέσεων των μεταλλικών ιόντων γίνεται πολύ μεγάλη, για παράδειγμα:

$$[V_M'''] \gg [A_M''] \quad (2.29)$$

Η ηλεκτρική-ουδετερότητα εκφράζεται ως εξής:

$$p = 4 [V_M'''] \quad (2.30)$$

Για αυτή την περιοχή των υψηλών πιέσεων οι διάφορες συγκεντρώσεις των αταξιών περιγράφονται ως εξής:



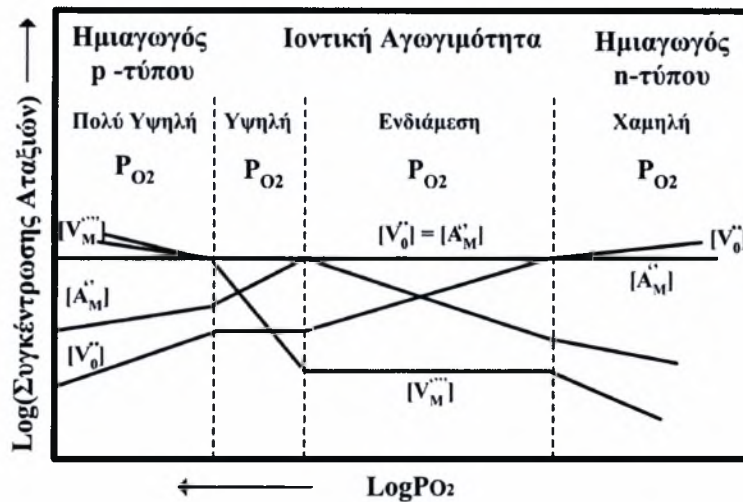
$$[V_o^{\infty}] = \left[ \frac{(4K_s)^2}{KK_i^2} \right]^{1/5} P_{O_2}^{-1/10} \quad (2.31)$$

$$[V_M^{\infty}] = K_s^{1/5} \left( \frac{KK_i^2}{16} \right)^{2/5} P_{O_2}^{1/5} \quad (2.32)$$

$$p = (4K_s)^{1/5} (KK_i^2)^{2/5} P_{O_2}^{1/5} \quad (2.33)$$

$$n = K^{-2/5} \left( \frac{K_i}{4K_s} \right)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (2.34)$$

Οι διάφορες συγκεντρώσεις των αταξιών σε ένα σύστημα  $MO_2 - AO$  για διάφορες περιοχές μερικών πιέσεων του οξυγόνου περιγράφονται στο Σχήμα 2.11 [22].

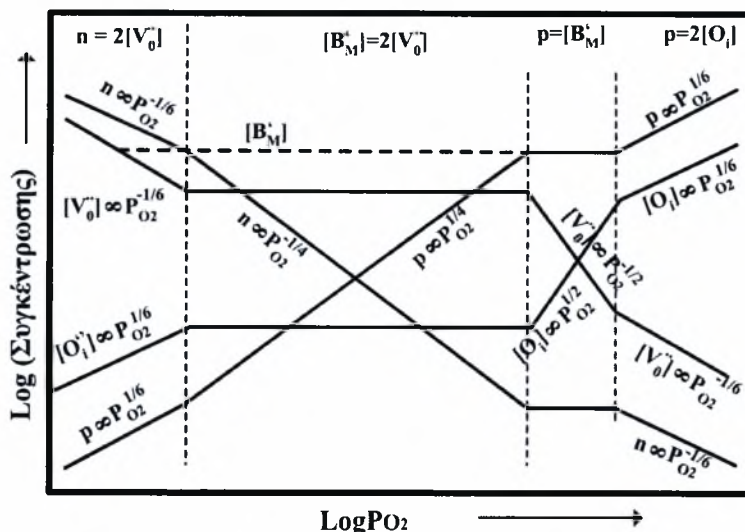


Σχήμα 2.11: Συγκεντρώσεις αταξιών συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα  $MO_2 - AO$  [22].

Η δομή των αταξιών ενός φθοριτικού οξειδίου τύπου  $MO_2$  ντοπαρισμένο με  $B_2O_3$  μπορεί να περιγραφεί με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε και προηγουμένως. Η ολική ηλεκτρική-ουδετερότητα περιγράφεται υποθέτοντας χαμηλές συγκεντρώσεις αταξιών ώστε να ικανοποιείται ο νόμος του Henry:

$$n + 2[O_i^{\bullet}] + [B_M^{\bullet}] = p + 2[V_o^{\infty}] \quad (2.35)$$

Το Σχήμα 2.12 παρουσιάζει διάφορες συγκεντρώσεις αταξιών σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου για ένα οξείδιο φθοριτικού τύπου ντοπαρισμένο με ένα τρισθενές μεταλλικό οξείδιο [23]. Όταν το  $MO_2$  έχει φθοριτική δομή, (π.χ.  $CeO_2$ ), είναι γενικώς αποδεκτό ότι οι επικρατούσες εσωτερικές αταξίες στο οξείδιο είναι αταξίες ανιόντων κατά Frenkel, π.χ.  $V_o^{\infty}$  και  $O_i^{\bullet}$ .



Σχήμα 2.12: Συγκεντρώσεις αταξίων συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα  $\text{MO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  [23].

#### 2.3.4 Αγωγιμότητες ιόντων οξυγόνου, Ηλεκτρονίων και ηλεκτρονιακών οπών

Ο σχηματισμός κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου σε οξειδία ντοπαρισμένα με  $\text{MO}_2$  αυξάνει την τιμή της αγωγιμότητας τους, η οποία προκαλείται από τη διάχυση των ιόντων οξυγόνου μέσω των κενών θέσεων. Η αγωγιμότητα ενός οξειδίου φθοριτικής δομής είναι, σε γενικές γραμμές, ιοντική και ηλεκτρονιακή και η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα,  $\sigma$ , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n + \sigma_p = 2e \left[ V_O^\infty \right] \mu_{V_O^-} + e n \mu_n + e p \mu_p \quad (2.36)$$

όπου ο όρος  $\mu$  αναφέρεται στην κινητική των στοιχείων και οι όροι  $i$ ,  $n$  και  $p$  υποδηλώνουν ιόντα, ηλεκτρόνια και ηλεκτρονιακές οπές αντίστοιχα. Η ιοντική αγωγιμότητα που οφείλεται στη μετακίνηση των κατιόντων των νοθευτών (dopants) και των υποκαθισταμένων (host) αμελείται, καθώς από μετρήσεις διάχυσης προέκυψε ότι η κινητικότητα τους είναι αρκετές τάξεις χαμηλότερη από την αντίστοιχη των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου. Σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου η συγκέντρωση των οπών για ένα σύστημα  $\text{MO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ , είναι σχετικά μικρή και η έτσι η συνολική αγωγιμότητα γίνεται:

$$\sigma = 2e \left[ V_O^\infty \right] \mu_{V_O^-} + e n \mu_n \quad (2.37)$$

Παρόλα αυτά, από την στιγμή που η κινητικότητα των ηλεκτρονίων είναι  $10^4$  με  $10^8$  φορές μεγαλύτερη από αυτήν των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, το φθοριτικό οξείδιο αποτελεί έναν ημι-αγωγό τύπου -n. Επομένως, η αγωγιμότητα του ντοπαρισμένου  $\text{MO}_2$ , κάτω από αυτές τις συνθήκες, δίνεται από την εξίσωση:

$$\sigma = \sigma_n = e n \mu_n = e (2K)^{-1/3} \mu_n P_{O_2}^{-1/6} \quad (2.38)$$

Σε ενδιάμεσες μερικές πιέσεις οξυγόνου, η συνολική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα υπολογίζεται ως εξής:

$$\sigma = 2e[V_o^{\infty}] \mu_{V_o} + e(2K[B'_M])^{-1/2} \mu_n P_{O_2}^{-1/4} + eK_i (2K[B'_M])^{1/2} \mu_p P_{O_2}^{1/4} \quad (2.39)$$

όπου η ηλεκτρική-ουδετερότητα είναι:

$$2[V_o^{\infty}] = [B'_M] \quad (2.40)$$

Σε υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, το φθοριτικό οξείδιο αποτελεί έναν ημι-αγωγό τύπου -p.

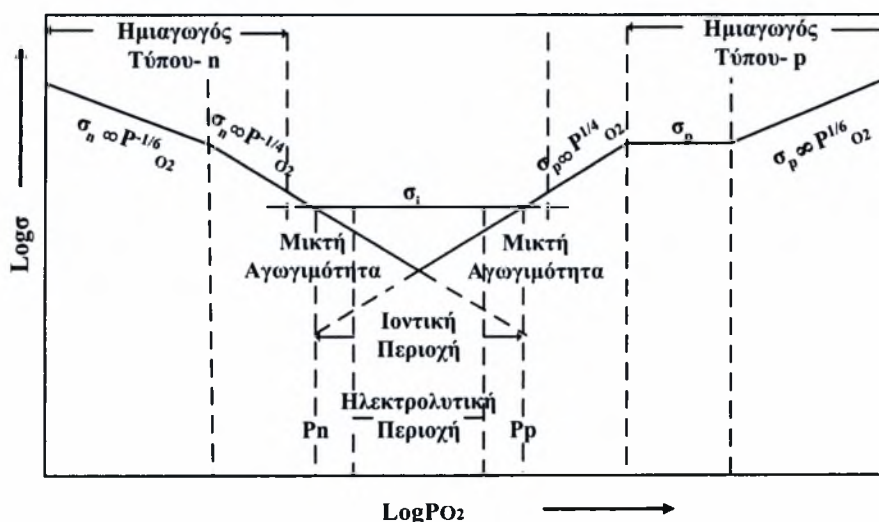
$$\sigma = e[B'_M] \mu_p \quad (2.41)$$

Από την στιγμή που η κινητικότητα των κενών θέσεων του οξυγόνου είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή των ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονιακών οπών, το  $MO_2$  εμπλουτισμένο με ένα τρισθενές μεταλλικό οξείδιο μπορεί να παρουσιάσει ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα σε ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων του οξυγόνου, όταν οι συγκεντρώσεις των κενών θέσεων του οξυγόνου είναι μεγαλύτερες από τα n και p. Το Σχήμα 2.13 παρουσιάζει τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την πίεση του οξυγόνου ενός οξειδίου φθοριτικής δομής ντοπαρισμένο με τρισθενές μεταλλικό οξείδιο. Για αυτό το σύστημα η μέγιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας πραγματοποιείται όταν ισχύει:

$$\sigma_n = \sigma_p \quad (2.42)$$

Η ηλεκτρονιακή σταθερά ισορροπίας,  $K_i$ , περιγράφεται από την σχέση:

$$K_i = np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.43)$$



**Σχήμα 2.13:** Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα  $MO_2 - B_2O_3$  [23].

όπου  $E_g$  είναι η ενέργεια διακένου ζώνης (ιοντισμού) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας και  $N_C$  και  $N_V$  είναι οι ενεργές πυκνότητες της ηλεκτρονιακής κατάστασης στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους, αντίστοιχα. Από την εξίσωση (2.43) η ελάχιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα,  $\sigma_{e(\min)}$ , δίνεται από την σχέση:

$$\sigma_{e(\min)} = 2e(\mu_n\mu_p N_C N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.44)$$

### 2.3.5 Αταξίες σε Οξειδία Περοβσκιτικής Δομής

Τα οξειδία με την γενική μορφή  $ABO_3$  (Α είναι ένα δισθενές ή τρισθενές κατιόν και Β ένα τετρασθενές ή τρισθενές κατιόν) ανήκουν στην τάξη των ενώσεων, που έχουν περοβσκιτική δομή. Η ιδανική δομή τους είναι η κυβική. Ένας μεγάλος αριθμός των περοβσκιτικών οξειδίων είναι ορθορομβικά, ρομβοεδρικά ή τετραγωνικά, αλλά μπορεί να θεωρηθούν κατά προσέγγιση σαν κυβικά. Τα περοβσκιτικά οξειδία των σπάνιων γαιών βρίσκουν κυρίως εφαρμογή ως ηλεκτρολύτες στους χημικούς αναμορφωτές. Για τις εφαρμογές στις συσκευές ηλεκτρόλυσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οξειδίων, συχνά, ενισχύεται μέσω της υποκατάστασης ενός δέκτη κατιόντων ή ενός δότη κατιόντων σε μια από τις δυο θέσεις, Α ή Β. Μια προτεινόμενη δομή αταξιών αυτών των οξειδίων, τύπου περοβσκίτη, αναλύεται παρακάτω, η οποία έχει εφαρμοστεί σε έναν  $p$ -τύπου περοβσκίτη, τον  $REBO_3$  (όπου RE είναι ένα τρισθενές ιόν σπάνιας γαίας), με προσμίξεις ενός δέκτη ιόντων  $A^{2+}$  [10]. Για ευκολία, γίνεται η υπόθεση ότι στα μη-στοιχειομετρικά περοβσκιτικά οξειδία κυριαρχεί η αταξία  $p$ -τύπου. Η ενδογενής ισορροπία Schottky του  $REBO_3$  εκφράζεται ως:

$$0 = V_{RE}''' + V_B''' + 3V_O^\infty \quad (2.45)$$

και η σταθερά ισορροπίας,  $K_S$ , είναι:

$$K_S = [V_{RE}'''] [V_B'''] [3V_O^\infty] \quad (2.46)$$

και η μη-στοιχειομετρική αντίδραση  $p$ -τύπου είναι:

$$\frac{3}{2}O_2 = V_{RE}''' + V_B''' + 3O_O^\times + 6h^\circ \quad (2.47)$$

εφόσον η στοιχειομετρία των κατιόντων πρέπει να παραμένει σταθερή, η σταθερά ισορροπίας από της εξίσωσης (2.47) είναι:

$$K = [V_B''']^2 p^6 P_{O_2}^{-3/2} \quad (2.48)$$

Όταν ο περοβσκίτης  $REBO_3$  νοθεύεται με AO, η υποκατάσταση του  $A^{2+}$  στην θέση του  $RE^{3+}$  οδηγεί στον σχηματισμό του  $A_{RE}$ , με αποτέλεσμα να αποκτά αρνητικό φορτίο. Αυτό το φορτίο αντισταθμίζεται είτε από τον μετασχηματισμό  $B^{3+} \rightarrow B^{4+}$ , είτε από τον σχηματισμό

των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου. Η ηλεκτρική-ουδετερότητα, σε αυτή την περίπτωση, εκφράζεται ως εξής:

$$2[V_O^{\infty}] + p = 6[V_B^{\bullet}] + [A'_{RE}] \quad (2.49)$$

Η συμπεριφορά των αταξιών του περοβσκίτη  $REBO_3$  ενισχυμένου με προσμίξεις ΑΟ μπορεί να χωριστεί σε πέντε περιοχές μερικής πίεσης του οξυγόνου.

## I. Περιοχή I:

Σε αυτή την περιοχή πολύ υψηλής μερικής πίεσης του οξυγόνου, ισχύει η φυσική μη-στοιχειομετρία και η ηλεκτρική-ουδετερότητα είναι:

$$p = 6[V_B^{\bullet}] \quad (2.50)$$

Από τις εξισώσεις (2.48) και (2.50) η συγκέντρωση των οπών είναι:

$$p = (36K)^{1/8} P_{O_2}^{3/16} \quad (2.51)$$

Αφού η σταθερά ισορροπίας των εσωτερικών ηλεκτρονιακών οπών,  $K_i$ , ισούται με  $np$ , η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι:

$$n = \frac{K_i}{(36K)^{1/8}} P_{O_2}^{-3/16} \quad (2.52)$$

και η συγκέντρωση των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου είναι:

$$[V_O^{\infty}] = 2.5 \frac{K_s^{1/3}}{K^{1/12}} P_{O_2}^{-1/8} \quad (2.53)$$

## II. Περιοχή II:

Σε αυτήν την περιοχή τόσο το  $[V_O^{\infty}]$  όσο και το  $[V_B^{\bullet}]$  είναι μικρότερα από το  $[A'_{RE}]$  και η ηλεκτρική ουδετερότητα γίνεται:

$$p = [A'_{RE}] \quad (2.54)$$

οπότε έχουμε:

$$[V_B^{\bullet}] = \frac{K^{1/2}}{[A'_{RE}]^3} P_{O_2}^{3/4} \quad (2.55)$$

Από τις εξισώσεις (2.46), (2.48) και (2.54) η συγκέντρωση των κενών θέσεων των ιόντων οξυγόνου δίνεται από την εξίσωση:

$$[V_O^{\infty}] = \left( \frac{K_s}{K} \right)^{1/3} [A'_{RE}]^2 P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.56)$$

Και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων γίνεται:

$$n = \frac{K_i}{[A'_{RE}]} \quad (2.57)$$

### III. Περιοχή III:

Όσο μειώνεται η μερική πίεση του οξυγόνου, το οξυγόνο είναι απορροφημένο στο να σχηματίζει κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου και η ηλεκτρική-ουδετερότητα γίνεται:

$$p + 2[V_o^\infty] = [A'_{RE}] \quad (2.58)$$

Οι εξισώσεις για τις διαφορετικές αταξίες είναι οι ακόλουθες:

$$[V_o^\infty] = \frac{[A'_{RE}]}{2} - \frac{[A'_{RE}]^{1/2} K_S^{1/6}}{2^{1/2} K^{1/6}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.59)$$

$$p = \frac{[A'_{RE}]^{1/2} K_S^{1/6}}{2^{1/2} K^{1/6}} P_{O_2}^{1/4} \quad (2.60)$$

$$n = K_i \frac{[A'_{RE}]^{-1/2} K_S^{-1/6}}{2^{-1/2} K^{-1/6}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.61)$$

### IV. Περιοχή IV:

Σε αυτήν την περιοχή της χαμηλής ενεργότητας του οξυγόνου, η ηλεκτρική-ουδετερότητα και οι σχέσεις για το  $p$  και το  $n$  δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$2[V_o^\infty] = [A'_{RE}] \quad (2.62)$$

$$p = \frac{K^{1/3}}{K_S^{1/3}} P_{O_2}^{1/4} \quad (2.63)$$

$$n = K_i \frac{K_S^{1/3}}{K^{1/3}} P_{O_2}^{-1/4} \quad (2.64)$$

### V. Περιοχή V:

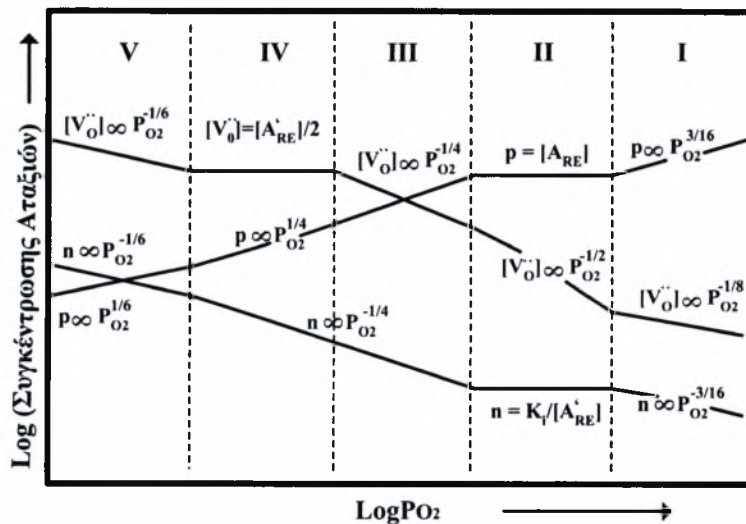
Τελικά, με την αύξηση της η μερικής πίεσης του οξυγόνου, το  $B^{3+}$  γίνεται  $B^{2+}$ . Σε αυτήν την περίπτωση η αναγωγή είναι η επικρατούσα αντίδραση (με σταθερά ισορροπίας  $K_R$ ), και οι συγκεντρώσεις των αταξιών δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{n}{2} = [V_o^\infty] = (4K_R)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (2.65)$$

$$p = \frac{K_i}{2(4K_R)^{1/3}} P_{O_2}^{1/6} \quad (2.66)$$



Το Σχήμα 2.14 συνοψίζει τις συμπεριφορές των αταξιών για διαφορετικές μερικές πιέσεις του οξυγόνου για ένα περοβσκίτη  $\text{REBO}_3$  ντοπαρισμένο με προσμίξεις ΑΟ.



**Σχήμα 2.14:** Συγκέντρωση αταξιών σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου για ένα περοβσκίτικο οξείδιο σπάνιας γαίας.

Το παραπάνω μοντέλο αταξιών δεν λαμβάνει υπόψη την συνένωση των αταξιών. Ωστόσο, οι σημειακές αταξίες στους περοβσκίτες  $\text{REBO}_3$  μπορεί να μην είναι μονές, ασύνδετες και τυχαία κατανεμημένες. Έχουν προταθεί και μοντέλα τα οποία λαμβάνουν υπόψη τον σχηματισμό των ζευγών αταξιών [25].

### 2.3.6 Ιοντική Αγωγιμότητα στα Στερεά

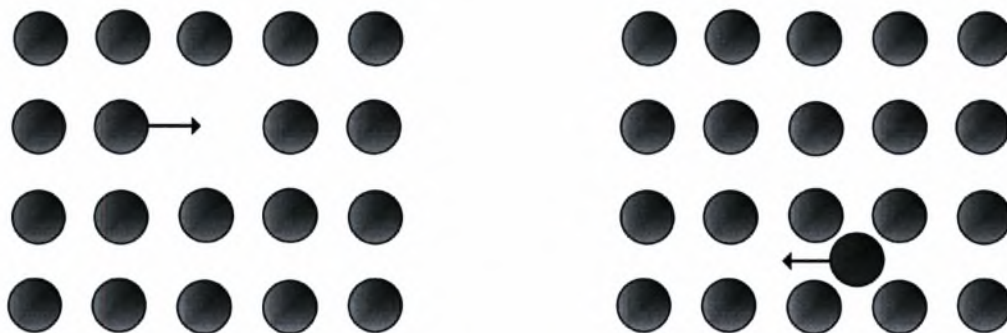
Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η ύπαρξη των αταξιών σε έναν τέλειο κρύσταλλο καθιστούν δυνατή την κίνηση των ιόντων μέσω του πλέγματος. Υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί της κίνησης των ιόντων μέσω του πλέγματος και αυτοί παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.15). Είναι εμφανές λοιπόν, ότι το ιόν από την κανονική θέση του πλέγματος που βρίσκεται αναπηδά στην κενή γειτονική θέση και αυτό είναι γνωστό ως μηχανισμός κενής θέσης (vacancy mechanism), ενώ στην άλλη περίπτωση ένα ιόν που βρίσκεται σε ενδιάμεση θέση πηδά σε μία γειτονική ισοδύναμη θέση. (interstitial mechanism). Οι παραπάνω μηχανισμοί είναι γνωστοί σαν μηχανισμοί αναπήδησης (hopping model).

Η ιοντική αγωγιμότητα, προσδιορίζεται με ανάλογο τρόπο με την ηλεκτρονιακή:

$$\sigma = nZe\mu \quad (2.67)$$

,όπου  $n$  είναι ο αριθμός των φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου,  $Z_e$  το φορτίο, και  $\mu$  η κινητικότητα που αποτελεί μέτρο της ταχύτητας σε σταθερό ηλεκτρικό φορτίο. Η εξίσωση

(2.67) αποτελεί μία γενική εξίσωση που προσδιορίζει την αγωγιμότητα σε όλα τα αγώγιμα υλικά. Για να γίνει κατανοητό γιατί μερικά ιοντικά στερεά είναι περισσότερο αγώγιμα σε σχέση με κάποια άλλα πρέπει να εξετασθεί σχολαστικά το (hopping model).



**Σχήμα 2.15:** Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων (αριστερά) με τον μηχανισμό ελεύθερης θέσης και (δεξιά) με τον μηχανισμό της ενδιάμεσης θέσης [10].

Καταρχήν είναι γνωστό πως το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται σε ένα ιοντικό στερεό μέσω των αταξιών. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, όπου η ιοντική αγωγιμότητα μεταφέρεται μέσω της ελεύθερης ή της ενδιάμεσης θέσης, η, η συγκέντρωση των φορέων του φορτίου θα είναι συνδεδεμένη με την συγκέντρωση των κρυστάλλων,  $n_s$  ή  $n_F$ . Ο όρος  $\mu$  αναφέρεται στην κινητικότητα αυτών των αταξιών.

Το Σχήμα 2.16 παρουσιάζει τις ενεργειακές μεταβολές που σχετίζονται με τη διαδρομή που ακολουθεί ένα ιόν για να φτάσει από την πλεγματική του θέση, στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας, σε μια γειτονική κενή θέση μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια παραμένει ίδια στην αρχή και στο τέλος της αναπήδησης. Η ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτή η αναπήδηση,  $E_a$ , είναι γνωστή σαν ενέργεια ενεργοποίησης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κινητικότητας του ιόντος μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση του Arrhenius.

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_a / kT) \quad (2.68)$$

Όπου  $\mu_0$  είναι μία σταθερά αναλογίας γνωστή ως προεκθετικός παράγοντας και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο αριθμός των κινήσεων που επιχειρεί το ιόν  $\nu$ , δηλαδή από την συχνότητα προσπάθειας, από την απόσταση που διένυσε και από το μέγεθος του εξωτερικού πεδίου. Εάν το μέγεθος του εξωτερικού πεδίου είναι μικρό (περίπου  $300 \text{ V cm}^{-1}$ ) μία εξάρτηση θερμοκρασίας της τάξης του  $1/T$  εισάγεται στον προεκθετικό παράγοντα. Εισάγοντας όλες αυτές τις παραμέτρους στην εξίσωση (2.67) οδηγούμαστε σε μία έκφραση μεταβολής της ιοντικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, που έχει τη μορφή:

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \exp(-E_a / T) \quad (2.69)$$



Η έκφραση  $\sigma_0$  περιλαμβάνει τους όρους  $n$  και  $Z_e$ , πληροφορίες για την συχνότητα προσπάθειας και την απόσταση αναπήδησης και αναφέρεται στην αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την άνοδο της θερμοκρασίας. Περνώντας από τους αριθμούς στους λογαρίθμους, από την εξίσωση (2.69) προκύπτει:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 T - E_a / T \quad (2.70)$$



**Σχήμα 2.16:** Σχηματική απεικόνιση της αλλαγής της ενέργειας κατά την διάρκεια κίνησης ενός ιόντος διαμέσω της χαμηλότερης ενεργειακής διαδρομής.

Σχεδιάζοντας τον όρο  $\ln \sigma T$  ως προς  $1/T$  προκύπτει μία ευθεία γραμμή με κλίση  $-E_a/R$ . Η έκφραση αυτή περιγράφεται από την ακόλουθη εμπειρική σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / T) \quad (2.71)$$

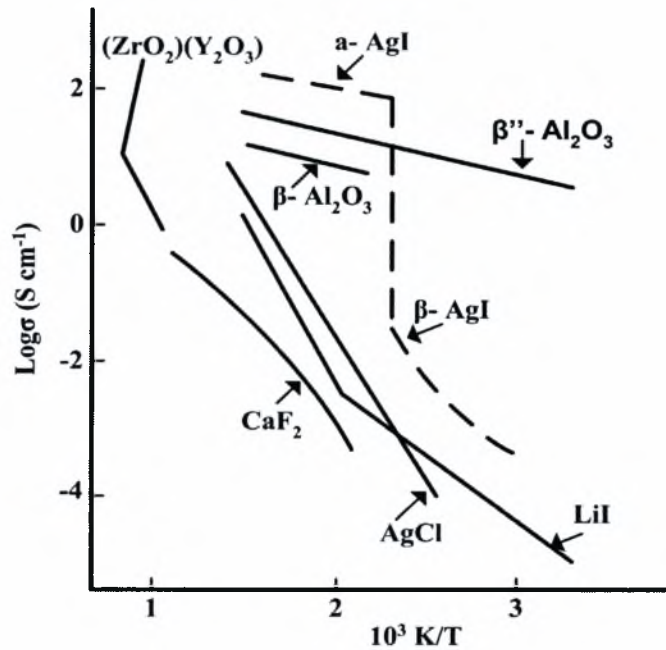
Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 2.17. Αγνοώντας την γραμμή του AgI, οι υπόλοιπες είναι ευθείες γραμμές εκτός της LiI, όπου απεικονίζονται καθαρά δύο γραμμές διαφορετικών κλίσεων. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και άλλοι κρύσταλλοι (π.χ. NaCl). Η εξήγηση για τις δύο κλίσεις στην γραμμή στηρίζεται στο ότι ακόμα και ένας πολύ καθαρός κρύσταλλος, όπως του NaCl περιέχει ορισμένες προσμίξεις και η γραμμή που αντιστοιχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες (δεξιά του διαγράμματος), οφείλεται σε εξωτερικές ελεύθερες θέσεις. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση των εσωτερικών κενών θέσεων είναι τόσο μικρή, που μπορεί να αγνοηθεί καθώς καλύπτεται από τις αταξίες που δημιουργούν οι διάφορες προσμίξεις. Για συγκεκριμένο αριθμό προσμίξεων, ο αριθμός των ελεύθερων θέσεων που θα δημιουργηθούν είναι σταθερός. Ο όρος  $\mu$  παρόλα αυτά, σε αυτήν την εξωτερική περιοχή, εξαρτάται αποκλειστικά από την κινητικότητα των κατιόντων που προέρχεται από τις εξωτερικές αταξίες, των οποίων η θερμοκρασιακή εξάρτηση δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_a / kT) \quad (2.72)$$

Παρόλα αυτά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και στην αριστερή μεριά του γραφήματος, οι συγκεντρώσεις των εσωτερικών αταξιών έχει αυξηθεί, ώστε να βρίσκονται στο ίδιο ή ακόμα και σε υψηλότερο επίπεδο από τις αντίστοιχες εξωτερικές. Η συγκέντρωση των εσωτερικών αταξιών, αντίθετα από τις εξωτερικές, δεν παραμένει σταθερή αλλά μεταβάλλεται

σύμφωνα με την εξίσωση (2.2) και εξαιτίας αυτού του γεγονότος η αγωγιμότητα σε αυτήν την εσωτερική περιοχή στην αριστερή μεριά του γραφήματος δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma = \frac{\sigma'}{T} \exp(-E_a / kT) \exp(-\Delta H_s / 2kT) \quad (2.73)$$



Σχήμα 2.17: Αγωγιμότητες διαφόρων στερεών ηλεκτρολυτών σε ορισμένο εύρος θερμοκρασίας

Ένα γράφημα που θα παρουσιάζει τον όρο  $\ln \sigma T$  συναρτήσει του  $1/T$  θα έδινε μεγαλύτερη τιμή στην ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_s$ , καθώς θα εξαρτάται από δύο παράγοντες: την ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , και την ενθαλπία σχηματισμού των αταξιών κατά Schottky  $\Delta H_s$ :

$$E_s = E_a + \frac{1}{2} \Delta H_s \quad (2.74)$$

Ομοίως για ένα σύστημα με αταξίες κατά Frenkel:

$$E_f = E_a + \frac{1}{2} \Delta H_f \quad (2.75)$$

Από αυτά τα γραφήματα βρίσκουμε ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται στην κλίμακα από 0.05 – 1.1 eV, αρκετά χαμηλότερα από τις ενθαλπίες σχηματισμού των αταξιών. Όπως έχει παρατηρηθεί, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο αριθμός των αταξιών και επομένως και η αγωγιμότητα των στερεών. Μία καλύτερη λύση από την αύξηση της θερμοκρασίας είναι η επιλογή υλικών που παρουσιάζουν χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (μικρότερη από 0.2 eV). Στο Σχήμα 2.17 αυτά τα υλικά απεικονίζονται στην δεξιά μεριά.

## 2.4 Στερεοί Ηλεκτρολύτες

Αρκετή από την έρευνα στην χημεία στερεάς κατάστασης σχετίζεται με τις ιδιότητες ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών, καθώς αναπτύσσονται νέα ηλεκτροχημικά κελιά και μπαταρίες που περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες, αντί για υγρούς. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι στερεά κρυσταλλικά υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται μερικά ή ολικά σε μεταφορά ιόντων [26]. Πρώτος ο M. Faraday το 1834 ανακάλυψε τους στερεούς ηλεκτρολύτες όταν παρατήρησε πως ο φθοριούχος μόλυβδος  $\text{PbF}_2$  θερμαινόμενος από τους  $500^\circ$  έως τους  $700^\circ\text{C}$  μετατρέπεται σε εξαιρετικό ηλεκτρικό αγωγό, γεγονός που οφείλεται, όπως είναι σήμερα γνωστό, στην κίνηση των ανιόντων φθορίου  $\text{F}^-$ , στο εσωτερικό του κρυσταλλικού του πλέγματος. Ο C. Tubandt το 1910 απέδειξε πειραματικά ότι πάνω από τους  $150^\circ\text{C}$ , η αγωγιμότητα του  $\text{AgI}$  οφείλεται στην κίνηση των ιόντων  $\text{Ag}^+$  [27]. Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί αρκετοί τύποι στερεών ηλεκτρολυτών και έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού αγωγής, κάτι που είχε ήδη αρχίσει με τις εργασίες του Frenkel το 1926 και των Wagner και Schottky το 1930 [26].

Για τον σωστό σχεδιασμό ενός στερεού ηλεκτρολύτη πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις, οι οποίες είναι:

- Η ιοντική αγωγιμότητα (του στερεού ηλεκτρολύτη) πρέπει να είναι υψηλή, έτσι ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που εμφανίζονται κάτω από συνθήκες φόρτισης
- Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς,  $t_i$ , πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα, δηλαδή:  
$$t_i = (\sigma_i / \sigma_{\text{ολ}}) \approx 1$$
, όπου  $\sigma_{\text{ολ}} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$  είναι το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του συγκεκριμένου ιόντος που μετακινείται.
- Ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής κάτω από τις συνθήκες εργασίας του και ειδικά κάτω από τη φόρτιση.
- Το κόστος παρασκευής του στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι σχετικά χαμηλό.

Είναι ανάγκη να αναφερθεί ότι για να έχει πρακτική εφαρμογή ο στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει η ηλεκτρική του αγωγιμότητα να είναι μεγαλύτερη από  $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . [28].

### 2.4.1 Ταξινόμηση των Στερεών Ηλεκτρολυτών

Η πλέον συνήθης ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών γίνεται με βάση το εκάστοτε μεταφερόμενο ιόν δια μέσου του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Έτσι λοιπόν, διακρίνονται σε:

- **Αγωγοί Ιόντων Οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ):** βρίσκονται υπό τη μορφή στερεών διαλυμάτων οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), σε οξείδια

τετρασθενών μετάλλων (π.χ.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Η σταθεροποιημένη με ασβέστιο ή ύττρια, ζirkονία ( $\text{CaSZ}$  ή  $\text{YSZ}$ ) που περιέχει 5-15 mol%  $\text{CaO}$  ή 6-10 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , αντίστοιχα αποτελεί έναν ευρέως διαδεδομένο στερεό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται κυρίως σε αισθητήρες οξυγόνου, σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ  $400^\circ\text{C}$  και  $1200^\circ\text{C}$ .

- **Αγωγοί Πρωτονίων, ( $\text{H}^+$  και Ιόντων Λιθίου, ( $\text{Li}^+$ ):** στην κατηγορία αυτή ανήκουν αρκετοί στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερικών ενώσεων. Ηλεκτρολύτες ιδιαίτερης σημασίας σε αυτήν την κατηγορία είναι οι μεμβράνες, οι οποίες παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα (Proton Exchange Membranes -PEM) όπως το Nafion 117, το οποίο είναι ένα συμπολυμερές πολυτετραφθοροαιθυλενίου και πολυθειοφωριδίου, το οποίο παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν ακόμα ενώσεις με βάση το  $\text{CsH}_2\text{SO}_4$  [29], το  $\text{SrCeO}_3$  [30], το  $\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{ZrO}_{3-x}$  [31, 32] και το  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-x}$  (BCN-18) [33].
- **Αγωγοί Ιόντων Νατρίου ( $\text{Na}^+$ ):** στην ομάδα αυτή ανήκουν κυρίως μη στοιχειομετρικές ενώσεις νατρίου-αλουμινίου-οξυγόνου, όπως οι  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , οι οποίες χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες νατρίου-θείου. Οι γενικοί τύποι των ενώσεων αυτών είναι  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/a}$ ,  $0.15 \leq x \leq 0.3$ , όπου με  $x$  εκφράζεται η περίσσεια του νατρίου σε σχέση με τη στοιχειομετρική ένωση  $\text{Na}_2\text{Al}_{11}\text{O}_3$  για τις  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$  για τις  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπου  $M$  μπορεί να είναι ένα δισθενές μέταλλο (π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Τέτοιου είδους στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ  $150^\circ\text{C}$  και  $300^\circ\text{C}$ . Ένας άλλος σημαντικός υπεριοντικός αγωγός  $\text{Na}^+$  είναι το μικτό οξείδιο  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , γνωστό ως NASICON.
- **Αγωγοί  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ :** στην κατηγορία αυτή ανήκουν υποκατεστημένες αλουμίνες ( $\beta\text{-}$  και  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), υλικά που παρουσιάζουν αγωγιμότητα από τους  $200^\circ\text{C}$  έως  $400^\circ\text{C}$ .
- **Αγωγοί Ιόντων Αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ):** ενώσεις όπως  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  και  $\text{AgHgI}_4$  παρουσιάζουν αγωγιμότητα σε θερμοκρασιακό εύρος από  $150^\circ\text{C}$  έως  $350^\circ\text{C}$ .
- **Αγωγοί Ιόντων Χαλκού, ( $\text{Cu}^+$ ):** ενώσεις όπως  $\text{Cu}_2\text{Se}$  και  $\text{KCu}_4\text{I}_5$  είναι αγωγίμες σε ιόντα  $\text{Cu}^+$  σε θερμοκρασίες  $250^\circ\text{C}$  έως  $400^\circ\text{C}$ .
- **Αγωγοί Ιόντων Φθορίου ( $\text{F}^-$ ):** ενώσεις όπως ο  $\text{PbF}_2$  και το  $\text{CaF}_2$  παρουσιάζουν αγωγιμότητα ιόντων  $\text{F}^-$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $500^\circ\text{C}$  και  $600^\circ\text{C}$  αντίστοιχα).

#### 2.4.2 Εφαρμογές Στερεών Ηλεκτρολυτών

Οι κυριότερες τεχνολογικές εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Εφαρμογές ανοιχτού κυκλώματος, στις οποίες γίνεται χρήση της παθητικής λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού (S.E.P., Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells), Αισθητήρες Οξυγόνου (oxygen sensors), κ.λ.π.)
- Εφαρμογές κλειστού κυκλώματος, στις οποίες γίνεται χρήση της ενεργητικής λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού (E.I.P.)

Ενδεικτικά αναφέρονται οι κυριότερες εφαρμογές, οι οποίες είναι οι εξής:

#### Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry – S.E.P.)

Είναι η τεχνική που πρότεινε ο Wagner το 1970, για την διερεύνηση των μηχανισμών καταλυτικών οξειδώσεων, πάνω σε μέταλλα και οξείδια μετάλλων. Εφαρμόστηκε πρώτη φορά από τον Βαγενά και την ερευνητική του ομάδα για την μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου πάνω σε μεταλλικούς καταλύτες (Pt, Au, Ag) για την οξείδωση του SO<sub>2</sub> [34]. Από τότε μέχρι σήμερα, χρησιμοποιείται με επιτυχία για την διερεύνηση και την μελέτη των μηχανισμών μιας σειράς καταλυτικών οξειδώσεων.

#### Ηλεκτροχημική Αντληση Ιόντων (Electrochemical Ion Pumping – E.I.P.)

Στην τεχνική αυτή, σε αντίθεση με την S.E.P, επιβάλλεται μία τάση ή ένα ρεύμα σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια της αντλίας (άνοδος ή κάθοδος), επιτρέποντας την μετακίνηση των ιόντων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη που εκάστοτε χρησιμοποιείται (ιόντα O<sup>2-</sup> όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων O<sup>2-</sup> ή ιόντα H<sup>+</sup> όταν πρόκειται για αγωγό ιόντων H<sup>+</sup>). Η εφαρμογή στους προαναφερθέντες αγωγούς είχε μεγάλη επιτυχία, αποδεικνύοντας ότι μπορεί να αποτελέσει αποτελεσματικό εργαλείο για την ηλεκτροχημική τροποποίηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των στερεών ηλεκτροδίων εργασίας – καταλυτών. Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής είναι απλή και στηρίζεται στην επιβολή δυναμικών ή ρευμάτων στα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια.

#### Κυψέλες Καυσίμου στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές, οι οποίες επιτρέπουν την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, οδηγώντας σε μεγάλες αποδόσεις. Αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια την άνοδο και την κάθοδο, ενώ μεταξύ τους παρεμβάλλεται ο ηλεκτρολύτης. Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell- SOFC) το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) ανάγεται στην κάθοδο και το καύσιμο (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) οξειδώνεται στην άνοδο. Η διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού των O<sup>2-</sup> στα δύο ηλεκτρόδια αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την κίνηση των



ιόντων οξυγόνου μέσω του ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα του οξυγόνου που σχηματίζονται από την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου και αντιδρούν με το καύσιμο προς παραγωγή νερού (στην περίπτωση που το καύσιμο είναι  $H_2$ ) και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια περνούν από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή νερού (όταν καύσιμο είναι το  $H_2$ ), ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

#### Αισθητήρες Οξυγόνου (Oxygen Sensors)

Οι αισθητήρες οξυγόνου είναι συσκευές, οι οποίες μετράνε την συγκέντρωση του οξυγόνου σε αέρια ή υγρά. Ανακαλύφθηκαν από τον Robert Bosch GmbH το 1960. Ο γνήσιος αισθητήρας κατασκευάζεται από κεραμική ζirkονία περιτυλιγμένη από ένα λεπτό στρώμα πλατίνας. Η κοινή τους εφαρμογή είναι η μέτρηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

#### Ηλεκτρόλυση έναντι της ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης

Η συμβατική ηλεκτρόλυση είναι μία διαδικασία, κατά τη οποία η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική. Δηλαδή, χρησιμοποιεί τον ηλεκτρισμό (από μια εξωτερική πηγή) για να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, αποθηκεύοντας τον στο υδρογόνο, με τη μορφή χημικής ενέργειας. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε μία μονάδα που είναι γνωστή ως συσκευή ηλεκτρόλυσης.

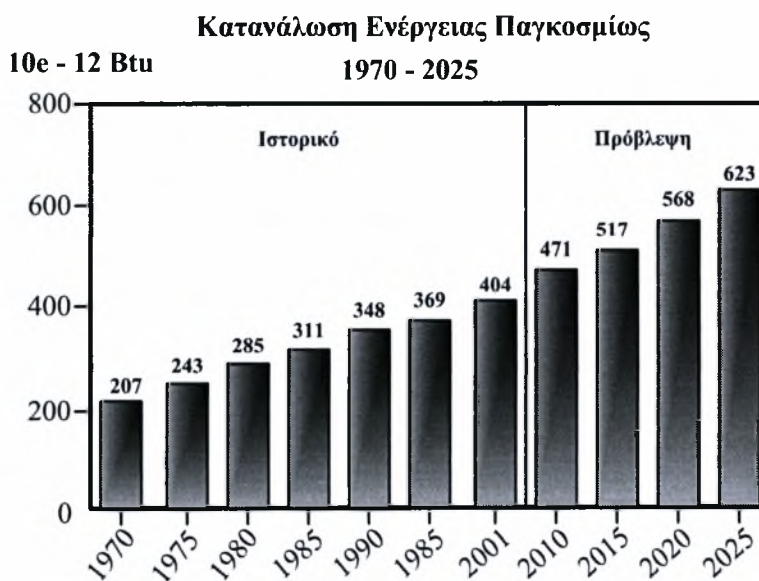
Η ηλεκτροχημική αναμόρφωση επιφέρει τα ίδια αποτελέσματα με την ηλεκτρόλυση, με τη διαφορά ότι δεν επιβάλλεται εξωτερικά ηλεκτρικό ρεύμα και πραγματοποιείται σε συσκευές που ονομάζονται ηλεκτροχημικοί αναμορφωτές ή αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης, η αρχή λειτουργίας των οποίων παρουσιάστηκε στο Σχήμα 1.2. Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, αποτέλεσε ο σχεδιασμός, η παρασκευή και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών για την κατασκευή των αντιδραστήρων αυτών, που θα μπορούσαν κατά κάποιο τρόπο να θεωρηθούν και ως συσκευές μη-συμβατικής ηλεκτρόλυσης. Τα υλικά αυτά πρέπει (εκτός των άλλων ιδιοτήτων) να παρουσιάζουν μικτή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ιοντική και ηλεκτρονιακή). Η παραγωγή του υδρογόνου, που πραγματοποιείται μέσω των συγκεκριμένων συσκευών είναι πολύ σημαντική (κυρίως λόγω της πολύ υψηλής καθαρότητας του προϊόντος υδρογόνου) καθώς τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στη λεγόμενη «Οικονομία Υδρογόνου» με σκοπό να μειωθεί το ενεργειακό πρόβλημα.



### ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

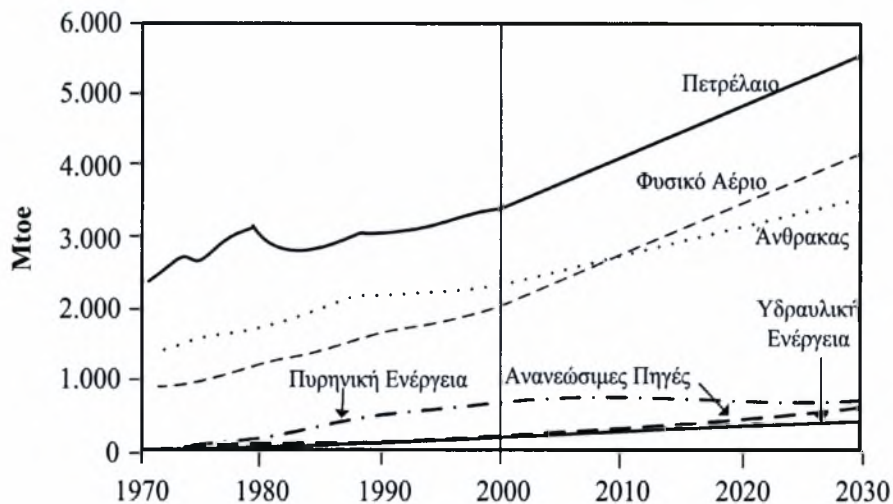
#### 3.1 Εισαγωγή

Το «ενεργειακό πρόβλημα» διατυπώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1950, αλλά η επιβεβαίωσή του πραγματοποιήθηκε με τις ενεργειακές κρίσεις του 1970. Με την είσοδο της νέας χιλιετίας η ανθρωπότητα καλείται να αντιμετωπίσει ένα τεράστιο ενεργειακό αδιέξοδο, το οποίο είναι άμεσα συνυφασμένο με όλες τις πτυχές της ανάπτυξής του. Ο πληθυσμός της γης σήμερα ξεπερνά τα έξι δισεκατομμύρια και αναμένεται να ξεπεράσει τα δέκα, σε περίπου τριάντα χρόνια. Η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με τη θεμιτή προσπάθεια των αναπτυσσόμενων χωρών για την ανάπτυξη του βιοτικού τους επιπέδου, οδηγεί αναπόφευκτα σε μεγαλύτερες απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας. Το Σχήμα 3.1 απεικονίζει το ιστορικό και την πρόβλεψη της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας από το 1970 έως το 2025. Παρατηρείται πως από το 1970 μέχρι σήμερα οι ενεργειακές απαιτήσεις διπλασιάστηκαν (από  $207 \cdot 10^{12}$  Btu σε περίπου  $450 \cdot 10^{12}$  Btu το 2008), ενώ μέχρι το 2025 αναμένεται να τριπλασιαστούν σε σχέση με το 1970 ( $623 \cdot 10^{12}$  Btu).



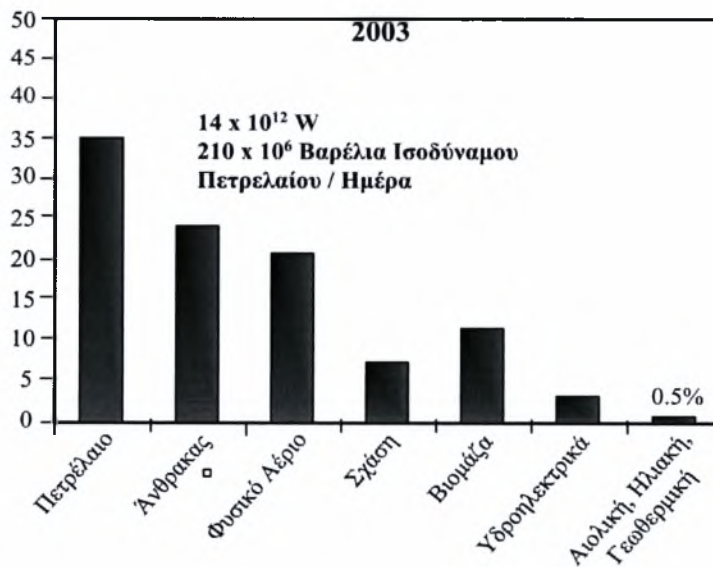
Σχήμα 3.1: Ιστορικό και Πρόβλεψη παγκόσμιας κατανάλωσης Ενέργειας.

Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή κάλυψης των ενεργειακών αναγκών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, δημιουργεί τεράστια προβλήματα και καθιστά απαραίτητη την εξεύρεση εναλλακτικών καυσίμων.

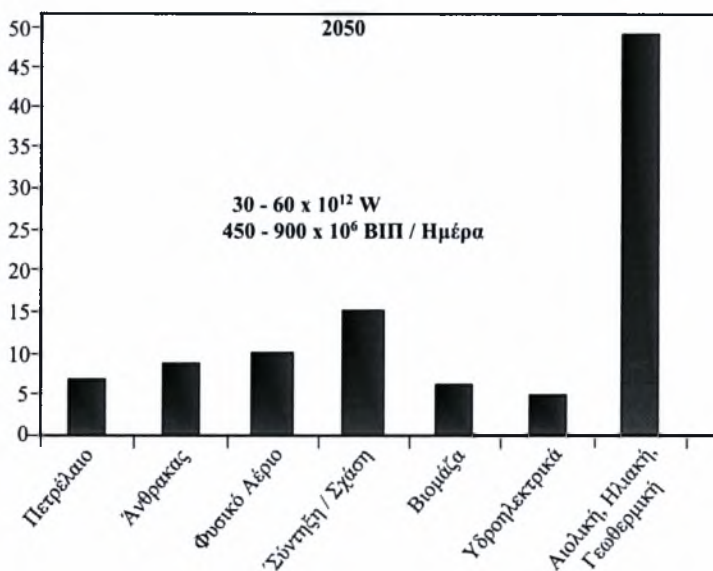


Σχήμα 3.2: Ιστορικό και πρόβλεψη χρήσης καυσίμων σαν πηγές ενέργειας.

Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων, τα μέσα μαζικής μεταφοράς, καθώς και την θέρμανση χώρων (κατοικιών και γραφείων). Με την πρόοδο της τεχνολογίας και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση ολοένα και αυξάνεται. Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που καταναλώνει ο άνθρωπος προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας, οι οποίες περιλαμβάνουν το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και το γαιάνθρακα. Πρόκειται για μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η χρήση των οποίων επιφέρει τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [35]. Στα Σχήματα 3.3 και 3.4 απεικονίζεται η σημερινή κατάσταση και ο στόχος όσον αφορά στις πηγές ενέργειας. Σήμερα, η απαίτηση ενέργειας αντιστοιχεί στα  $210 \times 10^6$  Βαρέλια Ισοδύναμου Πετρελαίου (ΒΙΠ) / ημέρα και το 35% λαμβάνεται από το πετρέλαιο, το 25% από άνθρακα, ενώ μόλις το 0.5% από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή και γεωθερμική ενέργεια). Το 2050 που η ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί στα  $450 - 900 \times 10^6$  ΒΙΠ / ημέρα, η κατάσταση πρέπει να αντιστραφεί. Θα πρέπει τουλάχιστον το 50% της ενέργειας να λαμβάνεται από τις ανανεώσιμες πηγές και μόλις το 7 – 8% από το πετρέλαιο και τον άνθρακα.



Σχήμα 3.3: Απαίτηση πηγών ενέργειας το 2003 [36].



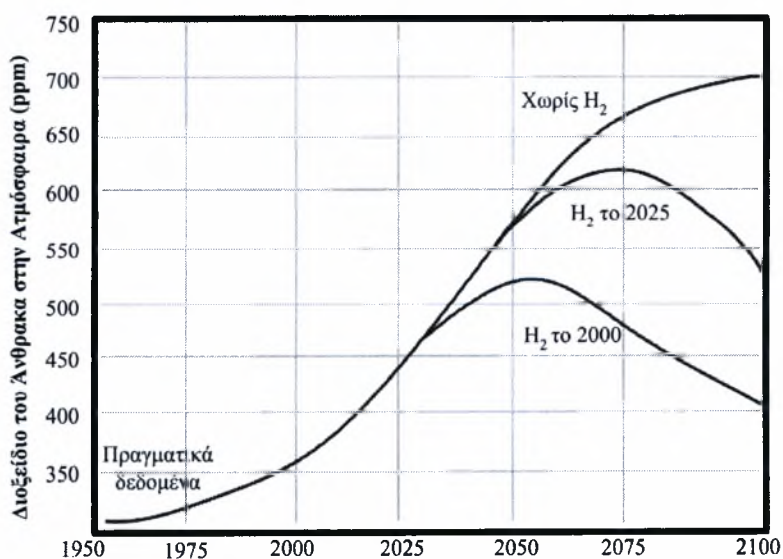
Σχήμα 3.4: Στόχος πηγών ενέργειας για το 2050 [36].

Το υδρογόνο αποτελεί άφθονο στοιχείο της φύσης, ενώ το μεγαλύτερο μειονέκτημά του ότι δεν βρίσκεται ελεύθερο. Χαρακτηρίζεται από υψηλή δραστικότητα και χρησιμοποιείται σε πλήθος χημικών αντιδράσεων, με μηδενικές εκπομπές, αφού το μοναδικό προϊόν της καύσης του είναι το νερό.

Το υδρογόνο είναι σημαντικός φορέας ενέργειας και μάλιστα γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής, στην αντίστοιχη, με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, αποβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του υπουργείου ενέργειας των

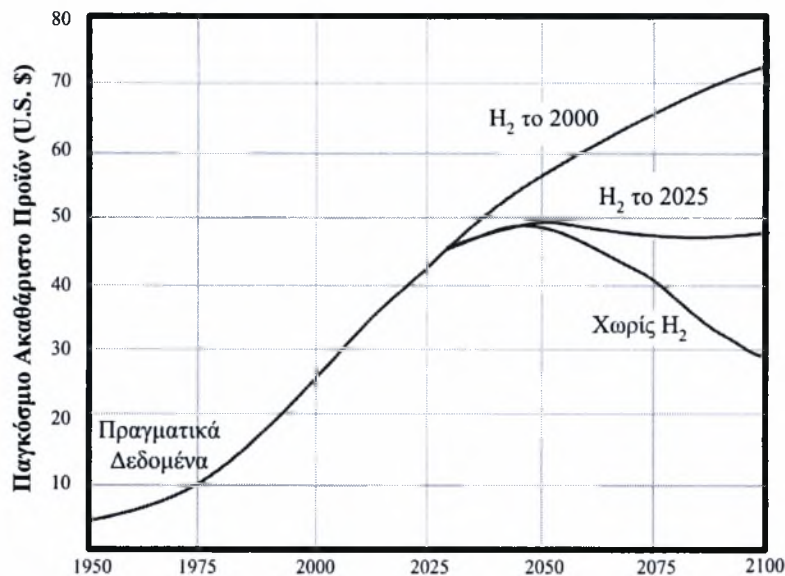
Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης με ενέργεια υδρογόνου [37]. Σημαντική προσπάθεια έχει πραγματοποιηθεί και από άλλες χώρες, όπως η Ινδία, ως προς την ανάπτυξη της ενέργειας του υδρογόνου σαν ενεργειακός φορέας έναντι των ορυκτών καυσίμων [41].

Στα παρακάτω Σχήματα (3.5 και 3.6) απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος (συγκέντρωση  $\text{CO}_2$ ) και στην παγκόσμια οικονομία αντίστοιχα, για ενεργειακά συστήματα που έχουν ως βάση το  $\text{H}_2$ . Στο Σχήμα 3.5 παρατηρείται πως αν το υδρογόνο είχε εισβάλλει στα ενεργειακά συστήματα το 2000, μετά το 2050 η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα θα μειωνόταν αισθητά. Στην περίπτωση που εισβάλλει το 2025 η κάμψη του  $\text{CO}_2$  θα πραγματοποιηθεί το 2075, ενώ στην περίπτωση που το  $\text{H}_2$  δεν χρησιμοποιηθεί ως ενεργειακός φορέας, τότε η συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$  θα συνεχίσει την ανοδική της πορεία με τρομακτικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Αντίστοιχα στο Σχήμα 3.6 παρατηρείται η επίδραση του χρόνου εισαγωγής του  $\text{H}_2$  στα ενεργειακά συστήματα στην παγκόσμια οικονομία. Αν το  $\text{H}_2$  είχε εισβάλλει στα ενεργειακά συστήματα το 2000, η πορεία της οικονομίας θα είχε αυξητικές τάσεις. Στην περίπτωση που το γεγονός αυτό πραγματοποιηθεί το 2025 θα υπάρξει μία μικρή καμπή το 2030, όμως η οικονομία θα σταθεροποιηθεί μέχρι το 2050. Τέλος αν το  $\text{H}_2$  δεν χρησιμοποιηθεί τότε το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν θα μειώνεται συνεχώς, με αποτέλεσμα κάποια στιγμή η οικονομία να καταρρεύσει. Το γεγονός αυτό, γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό και σήμερα, καθώς η τιμή του πετρελαίου ολοένα και αυξάνεται με αποτέλεσμα οι τιμές όλων των προϊόντων να ακολουθούν την ίδια ανοδική πορεία και σε συνδυασμό με την σταθερότητα των μισθών η οικονομία περνά μία από τις σημαντικότερες κρίσεις..



**Σχήμα 3.5:** Επίδραση του χρόνου στην συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα για τα ενεργειακά συστήματα με βάση το  $\text{H}_2$ .



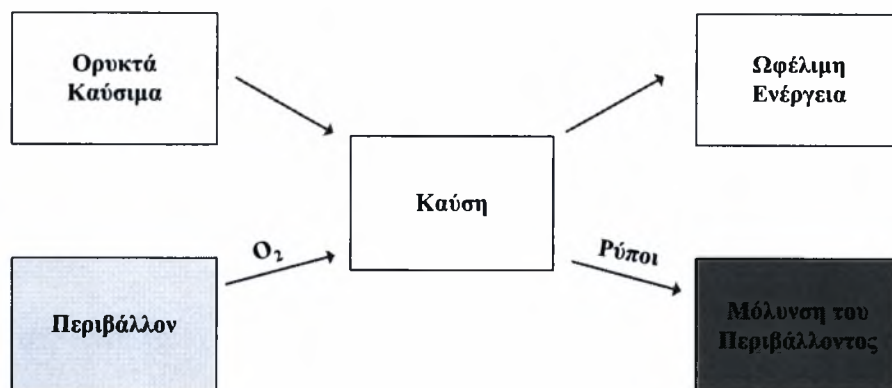


**Σχήμα 3.6:** Επίδραση του χρόνου εισαγωγής του H<sub>2</sub> στα ενεργειακά συστήματα στην παγκόσμια οικονομία.

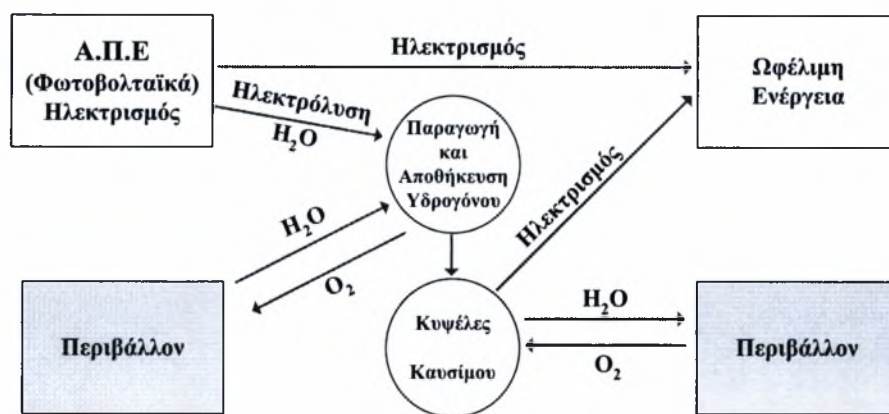
### 3.2 Τρόποι Παραγωγής Υδρογόνου

Τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων μειώνονται αισθητά σε όλο τον κόσμο, ενισχύοντας την ανησυχία για τα ήδη υπάρχοντα, εξαιτίας των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων. Επιπλέον, τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία συνεισφέρουν στο 80% της παγκόσμιας ενέργειας, έχουν τεράστιες επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως προαναφέρθηκε (Σχήμα 3.5). Οι κλιματικές αλλαγές που προκαλούνται από την χρήση τους, με ενδεικτικό παράδειγμα το φαινόμενο του θερμοκηπίου, επιδρούν απευθείας στο περιβάλλον.

Κατά συνέπεια, υπάρχει μία επιτακτική ανάγκη αλλαγής των ενεργειακών συστημάτων από συμβατικά σε ανανεώσιμα, που θα ανταποκρίνονται στις ενεργειακές ανάγκες. Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 απεικονίζονται αντίστοιχα τα συμβατικά ενεργειακά συστήματα και τα συστήματα ενέργειας που βασίζονται στις ΑΠΕ και η επίδρασή τους στο περιβάλλον. Παρατηρείται ότι η παραγωγή ωφέλιμης ενέργειας μέσω των ορυκτών καυσίμων προκαλεί επιβάρυνση του περιβάλλοντος με ρύπους, σε αντίθεση με αυτά που χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το υδρογόνο, αναμένεται να είναι η βέλτιστη λύση καυσίμου, καθώς αποτελεί ενέργεια δεύτερης μορφής, που παράγεται από τρία διαφορετικά συστήματα προμήθειας ενέργειας, όπως i) ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακα, κ.τ.λ.), ii) πυρηνικούς αντιδραστήρες, που περιλαμβάνουν αντιδραστήρες σχάσης και iii) ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (υδροηλεκτρική ενέργεια, αιολική, συστήματα μετατροπής της ενέργειας των ωκεανών σε θερμική ενέργεια, φωτοβολταϊκά, ηλιακά θερμικά συστήματα, κ.τ.λ.).



Σχήμα 3.7: Συμβατικά Ενεργειακά Συστήματα – Επιβάρυνση Περιβάλλοντος.



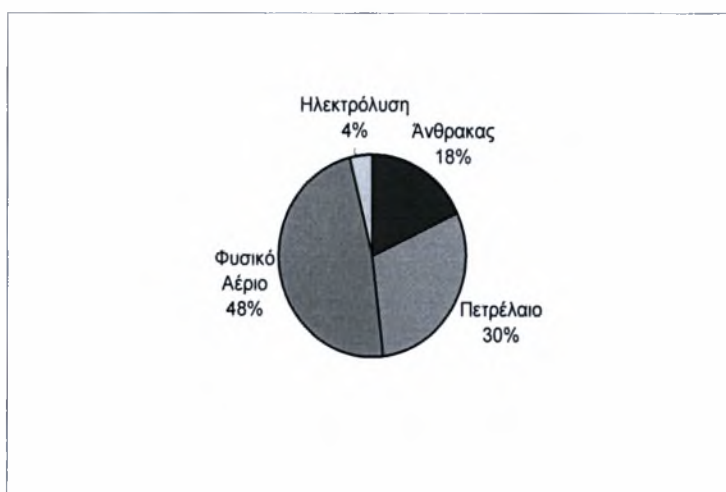
Σχήμα 3.8: Ενεργειακά Συστήματα που στηρίζονται σε Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας– Μη Επιβάρυνση Περιβάλλοντος

Μέχρι στιγμής, η παραγωγή υδρογόνου προέρχεται κυρίως από την εξόρυξη του πετρελαίου και από άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.9. Παρατηρείται ότι το 96% της παραγωγής του υδρογόνου προέρχεται απευθείας από τα ορυκτά καύσιμα, ενώ μόλις το 4% από έμμεσο ηλεκτρισμό διαμέσου ορυκτών καυσίμων [38]. Η μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου πραγματοποιείται για την δύλιση του πετρελαίου και στις πετροχημικές βιομηχανίες για την σύνθεση της αμμωνίας και της μεθανόλης [39].

Το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου προέρχεται από την αναμόρφωση του ατμού από φυσικό αέριο (κυρίως μεθάνιο) και άλλα ορυκτά καύσιμα. Όσο αυξάνεται η ανησυχία για πιθανές κλιματικές αλλαγές και για την μείωση των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου που απαιτεί το πρωτόκολλο του Κιότο, τόσο θα μεγαλώνει και η ανάγκη για μεθόδους παραγωγής υδρογόνου με σχεδόν μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη η ανάλυση των διαδικασιών παραγωγής του υδρογόνου και η



μελέτη για το αν θα μειώνονται ή θα αυξάνονται οι εκπομπές διάφορων αερίων κατά την παραγωγή του από άλλους ενεργειακούς φορείς [40].



**Σχήμα 3.9:** Πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου.

Η περιβαλλοντική επίδραση της παραγωγής υδρογόνου από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, η οποία αποτελεί σήμερα την κύρια μέθοδο παραγωγής  $H_2$ , πρέπει να συγκριθεί με τις περιβαλλοντικές επιδράσεις της παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

### 3.3 Περιβαλλοντική επίδραση των διάφορων μεθόδων παραγωγής υδρογόνου

#### 3.3.1 Παραγωγή υδρογόνου από συμβατικές πηγές

##### Αναμόρφωση υδρογονανθράκων

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου αποτελεί, μέχρι στιγμής, την πιο σημαντική και συνηθισμένη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Αποτελεί ενδόθερμη, καταλυτική διαδικασία, η οποία πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος των 970-1100K και σε πίεση 3.5MPa, ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιείται το νικέλιο. Η υψηλή αναλογία υδρογόνου προς οξυγόνο των ορυκτών καυσίμων τα καθιστά καλύτερους υποψηφίους για την αναμόρφωση. Ένα ποσοστό ατμού, το οποίο δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει στο σύστημα, εξάγεται απευθείας ή μετατρέπεται πρώτα σε ηλεκτρική ισχύ με επιπρόσθετες εγκαταστάσεις. Η βασική διαδικασία της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων πραγματοποιείται σε δύο στάδια, τα οποία περιγράφονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ένα μεγάλο μειονέκτημα των διαδικασιών της αναμόρφωσης είναι η εκπομπή μεγάλου ποσοστού CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, καθώς χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα στην διαδικασία της παραγωγής αλλά και σαν πηγή θερμότητας.

#### Μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων

Η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι μία εξώθερμη αντίδραση με το οξυγόνο και τον ατμό σε μεγάλη πίεση, με ή χωρίς καταλύτη, ανάλογα με την τροφοδοσία και την επιλεγόμενη διαδικασία. Η βασική εξίσωση για την μερική οξείδωση των βαρύτερων υδρογονανθράκων είναι



Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι ότι εκτός από διοξείδιο εκπέμπεται και μονοξείδιο του άνθρακα [42].

#### Αεριοποίηση Άνθρακα

Οι μηχανισμοί της αντίδρασης της αεριοποίησης του άνθρακα εμφανίζουν διάφορες ομοιότητες με αυτές της μερικής οξείδωσης των βαρέων ελαίων. Η βασική εξίσωση είναι η παρακάτω:



#### *3.3.2 Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας*

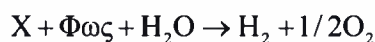
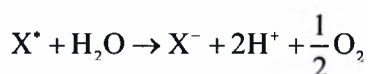
Το υδρογόνο που παράγεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παίζει καθοριστικό ρόλο ως ενεργειακός φορέας για το μελλοντικό ενεργειακό απόθεμα. Εξαιτίας του πεπερασμένου χρόνου ζωής των ορυκτών καυσίμων και της παγκόσμιας περιβαλλοντικής καταστροφής που προκαλούν, το παγκόσμιο ενδιαφέρον στρέφεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως είναι το νερό, ο αέρας και ο ήλιος. Η ηλεκτρόλυση θεωρείται η μοναδική διεργασία που δεν στηρίζεται στα ορυκτά καύσιμα, ενώ παρουσιάζει υψηλή καθαρότητα προϊόντος και είναι ευέλικτη τόσο σε μικρή όσο και σε μεγάλη κλίμακα. Η ηλεκτρόλυση ευθύνεται για την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα, ηλιακή, ή αιολική ενέργεια μπορεί να μειώσει τις εκπομπές. Παρόλα αυτά, η ηλεκτρόλυση («συμβατική» ηλεκτρόλυση) που χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό από αιολική ή ηλιακή ενέργεια μπορεί να μηδενίσει τις εκπομπές του CO<sub>2</sub> [43].

### Ηλιακή φωτοβολταϊκή ισχύς για απευθείας μετατροπή

Η ηλιακή ενέργεια είναι καθαρή, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για εναλλακτική λύση έναντι των ορυκτών καυσίμων για μελλοντική χρήση. Οι διάφορες μέθοδοι είναι:

- Φωτόλυση

Όταν τα μόρια του νερού απορροφούν ενέργεια με ρυθμό 285.57 kJ/mole από την υπεριώδη ακτινοβολία, απελευθερώνεται υδρογόνο. Ορισμένοι φωτοκαταλύτες απορροφούν ορατό φως και μετατρέπουν την ενέργεια του νερού ορισμένου μήκους κύματος και συχνότητας για την απελευθέρωση των σχηματισμένων αερίων. Η φωτόλυση με έναν φωτοκαταλύτη «X» εκφράζεται ως εξής:



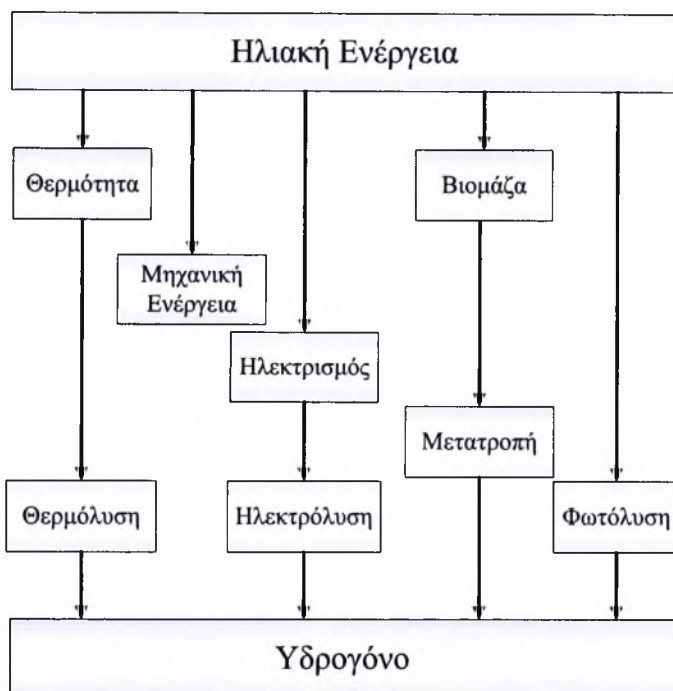
Οι φωτοκαταλύτες X είναι ενώσεις αλάτων, ημιαγωγών, φωτοσυνθετικά βακτήρια, κ.τ.λ. Η μέθοδος αυτή είναι άμεση, χρησιμοποιεί κανονικό φως και εμφανίζει χαμηλή απόδοση.

- Σύστημα φωτοβολταϊκού – ηλεκτρόλυσης

Τα φωτοβολταϊκά κελιά μετατρέπουν απευθείας το ηλιακό φως σε ηλεκτρισμό. Μαζί με μία συσκευή ηλεκτρόλυσης συνθέτουν μία συσκευή που παράγει υδρογόνο και λέγεται φωτο – electrolyzer, η οποία τοποθετείται σε νερό και όταν εκτίθεται στον ήλιο παράγει υδρογόνο, το οποίο εν συνεχεία συλλέγεται και αποθηκεύεται. Ο ηλεκτρισμός που προέρχεται από το νερό, τον αέρα, τα κύματα και την γεωθερμική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρολυτική διαδικασία για την παραγωγή υδρογόνου.

### Αιολική ενέργεια

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από την ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας αεροστρόβιλους σαν πηγή ηλεκτρισμού, καθώς αποτελεί την μέθοδο με το υψηλότερο δυναμικό για την παραγωγή υδρογόνου απαλλαγμένου από ατμοσφαιρική ρύπανση. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα όπως ορισμένα περιβαλλοντικά και τεχνικά, τα οποία όμως πρέπει να αντιμετωπιστούν.



Σχήμα 3.10: Παραγωγή Υδρογόνου από Ηλιακή Ενέργεια.

### 3.4 Προβλήματα στην Παραγωγή του Υδρογόνου

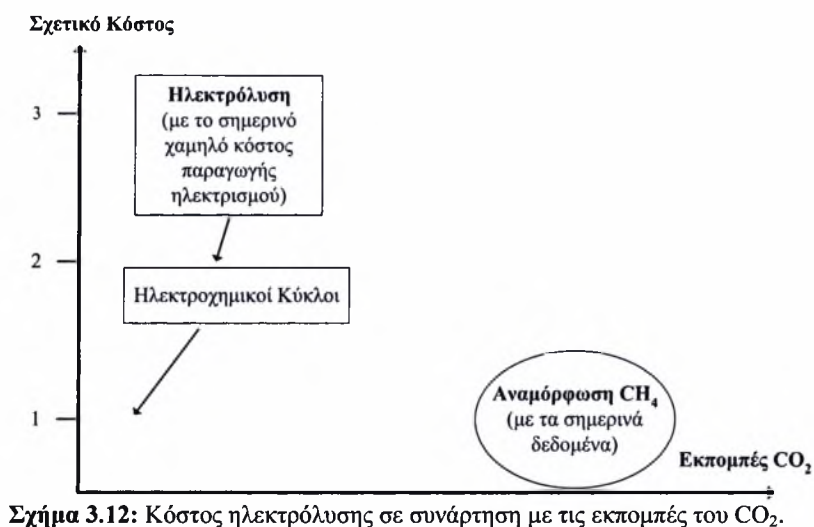
Η παραγωγή του υδρογόνου εμφανίζει αρκετά μειονεκτήματα, με σημαντικότερο το γεγονός πως το  $H_2$  δεν βρίσκεται ελεύθερο στην φύση. Επιπρόσθετα, εκπέμπει μηδενικούς ρύπους στο περιβάλλον, μόνο όταν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, (εκπομπή ρύπων κατά την παραγωγή του από ορυκτά καύσιμα), η παραγωγή του από το φυσικό αέριο (αναμόρφωση) είναι μη αποδοτική, ενώ αμφισβητείται και η εφαρμογή του στα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου. Τέλος, το μεγάλο κόστος αποτελεί έναν ανασταλτικό παράγοντα για την ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου.

Το συνολικό κόστος παραγωγής του υδρογόνου αποτελεί άθροισμα του κόστους παραγωγής, του κόστους μεταφοράς του μέσω αγωγών και του κόστους διανομής και αποθήκευσης. Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται το συνολικό κόστος του υδρογόνου, ενώ είναι εμφανές ότι το κόστος διανομής και αποθήκευσης είναι αυτό που επιβαρύνει περισσότερο το συνολικό τελικό κόστος και ακολουθούν το κόστος παραγωγής και τέλος το κόστος μεταφοράς.



Σχήμα 3.11: Συνολικό κόστος Διάθεσης Υδρογόνου.

Στο Σχήμα 3.12 παρατίθεται το παράδειγμα της παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Παρατηρείται ότι η ηλεκτρόλυση έχει 3 φορές υψηλότερο κόστος σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση φυσικού αερίου, όμως οι εκπομπές CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι αισθητά μικρότερες. Για να μειωθεί, το κόστος της ηλεκτρόλυσης πρέπει να χρησιμοποιηθούν ορισμένοι ηλεκτροχημικοί κύκλοι (αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης).

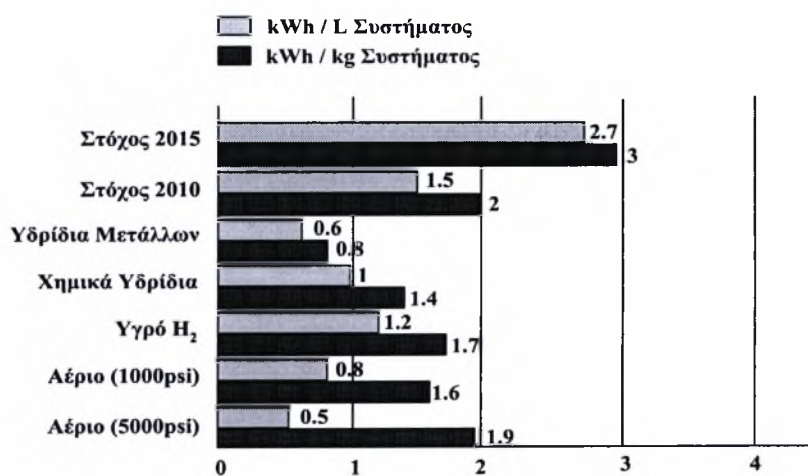


Σχήμα 3.12: Κόστος ηλεκτρόλυσης σε συνάρτηση με τις εκπομπές του CO<sub>2</sub>.

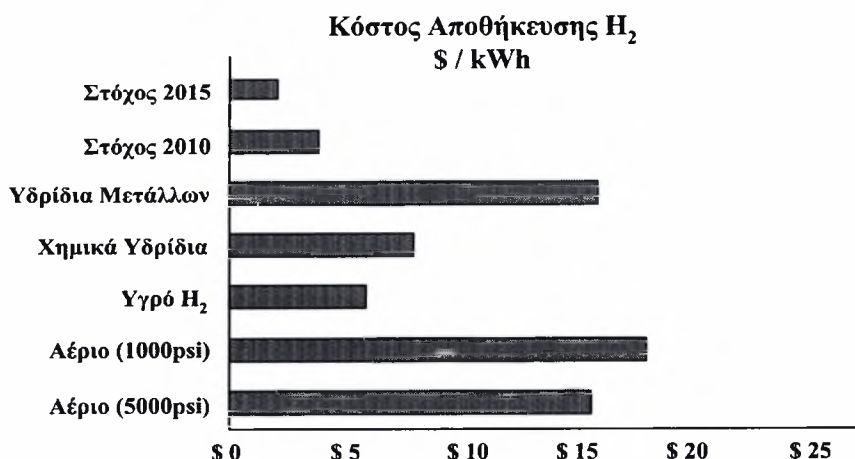
Η αποθήκευση του υδρογόνου χωρίζεται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στην αποθήκευση μεγάλης κλίμακας η οποία πραγματοποιείται συνήθως υπόγεια και η δεύτερη είναι μεσαίας – μικρής κλίμακας και το υδρογόνο αποθηκεύεται σαν υγρό, έχοντας μεγάλη πυκνότητα ενέργειας, φθηνότερη μετακίνηση, αλλά αρκετά μεγάλο ενεργειακό / οικονομικό κόστος κατά την υγροποίησή του. Επίσης το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τη μορφή συμπιεσμένου αερίου, η οποία αποτελεί την καλύτερη μέθοδο, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται προηγμένα υλικά για τη μείωση του βάρους. Σε αυτήν την μέθοδο το κόστος είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο του υγρού, αλλά παρουσιάζει χαμηλή

πυκνότητα ενέργειας και έλλειψη ασφάλειας. Τέλος αποθηκεύεται σαν υδρίδιο μετάλλου, όπου το υδρογόνο απορροφάται υπό πίεση και θερμαίνεται με σκοπό να απελευθερωθεί, όπου απαιτείται μικρότερο γέμισμα με πίεση και εμφανίζει μικρή πυκνότητα ενέργειας, μεγάλο χρόνο επανατροφοδότησης και επιπλέον αποτελεί μία αρκετά δαπανηρή διαδικασία.

Στο πλαίσιο της μείωσης του κόστους διανομής και αποθήκευσης του  $H_2$  έχουν τεθεί παγκόσμιοι στόχοι, οι οποίοι πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2010 και το 2015. Στο Σχήμα 3.13 παρατηρούνται οι στόχοι που έχουν τεθεί μέχρι το 2015 όσον αφορά την διανομή του  $H_2$ . Ο στόχος για το 2010 είναι οι 2 kWh/kg του συστήματος και για το 2015 οι 3. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.13 στον στόχο του 2010 είναι πολύ κοντά το αέριο  $H_2$  με 1.9 kWh/kg, ενώ τα υπόλοιπα είναι σε μικρότερες τιμές. Από την άλλη μεριά, όσον αφορά την αποθήκευση (Σχήμα 3.14) ο στόχος για το 2010 είναι 4 \$/kWh και για το 2015 τα 2\$/kWh. Τα περισσότερα (αέριο  $H_2$ , υδρίδια μετάλλων, χημικά υδρίδια) είναι μακριά από την επίτευξη του στόχου με εξαίρεση το υγρό  $H_2$ , που με 6 \$/kWh φαίνεται να είναι κοντά στην πραγματοποίηση του στόχου.



Σχήμα 3.13: Στόχος για την διανομή του  $H_2$ .



Σχήμα 3.14: Στόχος για την αποθήκευση του  $H_2$ .



### 3.5 Ελληνική Τεχνολογική Πλατφόρμα Υδρογόνου

Η αναγνώριση του ρόλου του Υδρογόνου ως ενός από τους σημαντικότερους μεσομακροπρόθεσμους ενεργειακούς φορείς κατοχυρώνεται από την ανάπτυξη στρατηγικών και πολιτικών τόσο από την Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και από τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και την Ιαπωνία. Ο σχεδιασμός αφορά τόσο την υποστήριξη της ανάπτυξης της τεχνολογίας όσο και την διαμόρφωση των συνθηκών ένταξης των τεχνολογιών υδρογόνου και των Κυψελών Καυσίμου στον ενεργειακό χάρτη σε εθνικό και διεθνές επίπεδο. Στο πλαίσιο αυτό καλείται η Ελλάδα να χαράξει την ενεργειακή στρατηγική της, με σκοπό να παίξει σημαντικό ρόλο διεθνώς στον αναπτυσσόμενο τομέα των τεχνολογιών υδρογόνου και όχι μόνο να παρακολουθεί τις εξελίξεις εισάγοντας απλά τις νέες αυτές τεχνολογίες. Η Ελληνική Πολιτεία έχει δείξει έμπρακτα το ενδιαφέρον της στη χάραξη εθνικής στρατηγικής στον τομέα αυτό, με σκοπό να παίξει πρωταγωνιστικό ρόλο στη δημιουργούμενη Οικονομία Υδρογόνου. Μέσα στο 2006 διοργανώθηκαν δύο συναντήσεις με θέμα: «Κατευθύνσεις Εθνικής Στρατηγικής Έρευνας & Ανάπτυξης Τεχνολογιών Υδρογόνου», που είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της Ελληνικής Πλατφόρμας Υδρογόνου. Σκοπός της Ελληνικής Πλατφόρμας είναι:

- Ο καθορισμός ενός Οδικού Χάρτη (roadmap) για την ανάπτυξη και τη χρήση τεχνολογιών Υδρογόνου και των Κυψελών Καυσίμου στην Ελλάδα με χρονικό ορίζοντα το 2050 και το 2100.
- Ο στόχος της προώθησης της χρήσης του υδρογόνου είναι να συνεισφέρει στη βιώσιμη ανάπτυξη με την μείωση των εκπομπών του CO<sub>2</sub>.
- Ο λεπτομερής καθορισμός των θεμάτων E&A που πρέπει να υλοποιηθούν σε εθνικό επίπεδο προκειμένου να υποστηριχθεί η υλοποίηση του οδικού χάρτη.
- Η εξασφάλιση της υποστήριξης της Πολιτείας σε θέματα στρατηγικής για την E&A και την ανάπτυξη της αγοράς.
- Ο συντονισμός των προσπαθειών, διασφαλίζοντας τη συνεργία και την συμπληρωματικότητα των ερευνητικών φορέων και των δυνάμεων της αγοράς.

Στα πλαίσια αυτά δημιουργήθηκε η Συντονιστική Επιτροπή της Ελληνικής Πλατφόρμας Υδρογόνου με κύρια αντικείμενα τον καθορισμό i) του Ελληνικού Οδικού Χάρτη για το Υδρογόνο με χρονικό ορίζοντα το 2050 και ii) της δομής της Ελληνικής Πλατφόρμας Υδρογόνου. Σκοπός του Ελληνικού Οδικού Χάρτη είναι να εξειδικεύσει την αλληλουχία των δράσεων που πρέπει να υποστηριχτούν ώστε να μεγιστοποιηθεί η Ελληνική Συμμετοχή στην εξελισσόμενη και αναπτυσσόμενη αγορά των τεχνολογιών Υδρογόνου.

Ορόσημα επιτυχούς ένταξης των τεχνολογιών υδρογόνου στο ενεργειακό σκηνικό αποτελούν:

- Το κόστος παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης, και τεχνολογιών χρήσης υδρογόνου. Η διαμόρφωση του κόστους καθορίζεται από την ανάπτυξη της βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας στον τομέα των διαφόρων τεχνολογικών λύσεων, από τη παραγωγική διαδικασία, καθώς και από την επιλογή των ενεργειακών πηγών για την παραγωγή υδρογόνου.
- Οι τεχνολογίες που αφορούν στην ανάπτυξη των υλικών και των διεργασιών των κυψελών καυσίμου που εξασφαλίζουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης, αξιοπιστία και υψηλή διάρκεια λειτουργίας.
- Ο συνδυασμός τεχνολογιών υδρογόνου με ΑΠΕ, οι οποίες έχουν στοχαστικό χαρακτήρα, παρέχοντας τη δυνατότητα αποθήκευσης της πλεονάζουσας ενέργειας από εγκαταστάσεις ΑΠΕ σε μορφή υδρογόνου, εξασφαλίζοντας εγγυημένη παροχή ισχύος και συμβάλλοντας στην ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και την αειφόρο ανάπτυξη.
- Ο συνδυασμός των κύκλων  $H_2O$  και  $CO_2$ .
- Η διανομή και αποθήκευση, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ενεργειακά αποδοτική χρησιμοποίηση του υδρογόνου, και η κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων καθώς και θέματα που αφορούν την επαρκή αυτονομία επιμέρους τεχνολογικών λύσεων όπως οι μεταφορές.
- Η ασφαλής χρήση του υδρογόνου, τόσο με κατάλληλες τεχνολογίες, όσο και με κανονιστικές διατάξεις και εκπαίδευση.
- Ο ρόλος της Οικονομίας Υδρογόνου στο σύστημα των μεταφορών.
- Η κοινωνική αποδοχή και η ένταξη του στο ενεργειακό σύστημα.

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις των Οδικών Χαρτών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των ΗΠΑ και της Ιαπωνίας οι μακροπρόθεσμες ενεργειακές ανάγκες (με ορίζοντα το 2050-2100) θα καλύπτονται από συνδυασμό πυρηνικής ενέργειας, δέσμευση  $CO_2$  και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας σε συνδυασμό με Εξοικονόμηση Ενέργειας. Ο κύριος ρόλος του Υδρογόνου σε ένα τέτοιο ενεργειακό σκηνικό θα είναι η χρήση του στον τομέα των μεταφορών (σε συνδυασμό με βιοκαύσιμα), ενώ οι κυψέλες καυσίμου θα συνεισφέρουν στην ενεργειακή αποδοτικότητα. Σε μια τέτοια προοπτική το μελλοντικό ηλεκτρικό σύστημα και η οικονομία υδρογόνου είναι άμεσα συζευγμένες. Παράλληλα στο μη διασυνδεδεμένο ηλεκτρικό δίκτυο, το υδρογόνο θα συμμετάσχει ως σημαντική συνιστώσα, καθώς θα έχουμε παραγωγή υδρογόνου μέσω ΑΠΕ, αποθήκευση του και επαναχρησιμοποίησή του προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που θα τροφοδοτεί το δίκτυο. Επίσης στον κτιριακό τομέα θα χρησιμοποιηθούν οι κυψέλες καυσίμου με χρήση φυσικού αερίου ή υδρογόνου για συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας.

Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θέσει ενεργειακούς στόχους για το 2020 (οι οποίοι θα είναι δεσμευτικοί και για τη χώρα μας), σύμφωνα με τους οποίους θα πρέπει να επιτευχθεί

αύξηση της εξοικονόμησης ενέργειας, μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> και αύξηση της συνεισφοράς των ΑΠΕ σε συγκεκριμένα ποσοστά. Η επιτυχής ενσωμάτωση του υδρογόνου στο ενεργειακό μίγμα θα διευκολυνθεί σημαντικά εξαιτίας της ύπαρξης των παραπάνω στόχων.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω θεωρήσεις για το ρόλο του υδρογόνου στο διαμορφούμενο ενεργειακό σκηνικό, τις ιδιαιτερότητες του Ελληνικού ενεργειακού συστήματος, καθώς και τις δυνατότητες των Ελληνικών εταιρειών και του Ελληνικού ερευνητικού δυναμικού, ο Ελληνικός Οδικός Χάρτης (roadmap) καθόρισε τις περιοχές προτεραιότητας για την ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου σε 3 θεματικά πεδία: **i) Παραγωγή Υδρογόνου, ii) Αποθήκευση και διανομή Υδρογόνου και iii) Εφαρμογές.** Οι περιοχές αυτές αναλύονται στη συνέχεια.

## **I) ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

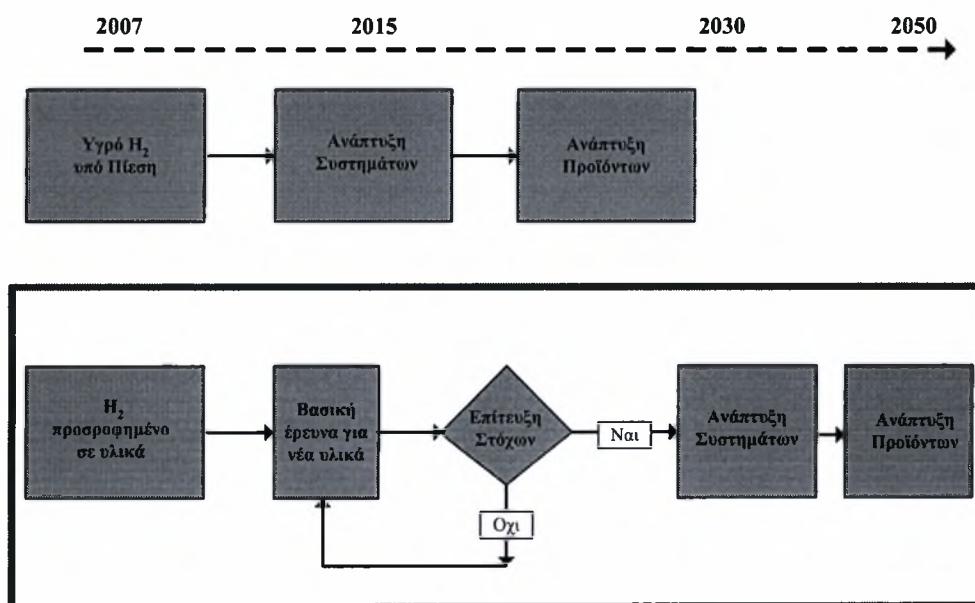
Η Ελλάδα είναι ιδανική για κατανεμημένη παραγωγή υδρογόνου και ενέργειας και ειδικά για συνδυασμό της παραγωγής υδρογόνου με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με δεδομένη τη μικρή εσωτερική αγορά της Ελλάδας και τους παγκόσμιους ανταγωνιστές στην ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου, εκτιμάται ότι οι μεσαίου και μεγάλου μεγέθους μονάδες θα βασίζονται σε μεγάλο βαθμό σε εισαγόμενη τεχνογνωσία. Έμφαση πρέπει να δοθεί σε συστήματα που συνδυάζουν την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, κυρίως από την ηλιακή και την αιολική, και ειδικά με αξιοποίηση της πλεονάζουσας ή της απορριπτόμενης ισχύος. Σημαντικό ρόλο μπορούν επίσης να παίξουν οι μονάδες που χρησιμοποιούν βιομάζα ή / και βιοκαύσιμα για την παραγωγή υδρογόνου. Σχετιζόμενες περιοχές που προσφέρουν σημαντικές ευκαιρίες σε ερευνητικό αλλά και αναπτυξιακό επίπεδο είναι ο διαχωρισμός / καθαρισμός του υδρογόνου με χρήση καινοτόμων υλικών και μεμβρανών και ο διαχωρισμός, δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα. Σημαντική μπορεί να είναι επίσης η ανάπτυξη συστημάτων ή εξαρτημάτων μονάδων ηλεκτρόλυσης που θα συνδυάζονται με τις δυνατότητες που παρέχουν οι Κυψέλες Καυσίμου.

## **II) ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΝΟΜΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Σημαντικό πρόβλημα στη χρήση του υδρογόνου αποτελεί η ασφαλής και αποδοτική αποθήκευση του. Ιδιαίτερα στις κινητές εφαρμογές, όπου ο όγκος και το βάρος είναι κρίσιμοι παράγοντες, οι υπάρχουσες τεχνολογίες αδυνατούν να καλύψουν τις προδιαγραφές που ζητούν οι καταναλωτές. Για να επιτευχθεί η ευρεία χρήση των κινητών, ακίνητων και φορητών εφαρμογών του υδρογόνου στην αγορά πρέπει σε πρώτο στάδιο να λυθούν τα προβλήματα που

υπάρχουν με την αποθήκευσή του. Η απουσία μιας αξιόπιστης και συγχρόνως οικονομικής λύσης για την αποθήκευση του καυσίμου εμποδίζει σοβαρά τις επενδύσεις στην ανάπτυξη της κατάλληλης υποδομής όσον αφορά στις νέες αυτές τεχνολογίες. Κατά συνέπεια, κρίνεται απαραίτητη η διαίρεση του Ελληνικού Οδικού Χάρτη Αποθήκευσης του Υδρογόνου σε δύο βασικούς άξονες, όπου ο πρώτος αφορά στο υδρογόνο και στο υδρογόνο υπό πίεση και ο δεύτερος στην προσρόφηση του υδρογόνου σε υλικά.

Στον πρώτο άξονα οι τεχνολογίες είναι γνωστές και δοκιμασμένες, οπότε είναι δυνατή η άμεση ανάπτυξη αποθηκευτικών συστημάτων και τελικών προϊόντων. Το μεγάλο πρόβλημα είναι ότι η αποθήκευση του Υδρογόνου και στις δύο αυτές μορφές βρίσκεται πολύ μακριά από τους τεχνολογικούς στόχους που έχουν τεθεί, και το χειρότερο είναι ότι εφόσον οι τεχνολογίες αυτές είναι ήδη γνωστές, δεν αναμένεται ιδιαίτερη βελτίωση στην απόδοση. Όσον αφορά στον δεύτερο άξονα, πρέπει να αναφερθεί πως ούτε σε αυτήν την περίπτωση έχουν επιτευχθεί οι στόχοι. Η διαφορά με τον πρώτο άξονα (υγρό και πεπιεσμένο υδρογόνο) είναι ότι ο τομέας αυτός είναι νέος και δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς. Εδώ πρέπει να δοθεί έμφαση στη βασική έρευνα, ώστε να βρεθούν νέα υλικά ικανά να αποθηκεύσουν υδρογόνο, τόσο ώστε να ικανοποιούνται οι στόχοι που έχουν τεθεί. Οι νανοτεχνολογίες όπως και νέα διερευνώμενα υλικά, εκτιμάται ότι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην επίλυση του προβλήματος. Τότε μόνο μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη αποθηκευτικών συστημάτων και τελικών προϊόντων, που θα ικανοποιούν τις απαιτήσεις των καταναλωτών. Ο Ελληνικός Οδικός Χάρτης στην Αποθήκευση Υδρογόνου παρουσιάζεται σχηματικά στη συνέχεια (Σχήμα 3.15):



Σχήμα 3.15: Ελληνικός Οδικός Χάρτης Αποθήκευσης Υδρογόνου.



### III) ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι εφαρμογές του υδρογόνου αναφέρονται κυρίως στη χρήση του σε κυψέλες καυσίμου οι οποίες εμφανίζουν υψηλό βαθμό απόδοσης και μηδενικούς ρύπους. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: i) σταθερές εφαρμογές και ii) εφαρμογές στις μεταφορές. Ειδικότερα, η Ελλάδα μπορεί να παίξει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη και εφαρμογή των ακόλουθων τεχνολογιών ή συστημάτων υδρογόνου:

- Μικρά συστήματα βοηθητικής παροχής ισχύος (Auxiliary Power Units) με ονομαστική ισχύ 0.5-5 kW και μικρά συστήματα για οικιακή χρήση με ονομαστική ισχύ 1-5 kW, βασισμένα σε τεχνολογία κυψελών καυσίμου, όπου υπάρχει καλή ελληνική τεχνογνωσία και η εκτιμώμενη αγορά είναι πολύ μεγάλη, ειδικά στον κλάδο των κυψελών τύπου PEM (Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων). Το πρόβλημα που θα πρέπει να ξεπεραστεί είναι η έλλειψη τεχνογνωσίας στο βιομηχανικό σχεδιασμό και τη μαζικοποίηση της παραγωγής τέτοιων μονάδων.
- Συστήματα μεσαίας δυναμικότητας (10-200 kW), βασισμένα σε τεχνολογία κυψελών καυσίμου τύπου PEM ή τύπου στερεών οξειδίων (SOFC) ή κινητήρων εσωτερικής καύσης, όπου η ελληνική τεχνογνωσία είναι επίσης υψηλού επιπέδου και η εκτιμώμενη αγορά είναι μεγάλη. Πρέπει επίσης να ξεπεραστεί το πρόβλημα της έλλειψης τεχνογνωσίας στο βιομηχανικό σχεδιασμό και της μαζικοποίησης της παραγωγής τέτοιων μονάδων.
- Συστήματα μεγάλης δυναμικότητας (> 200 kW), βασισμένα σε τεχνολογία κυψελών καυσίμου τύπου PEM και SOFC σε συνδυασμό με μεγάλες μονάδες ΑΠΕ (κυρίως αιολικά πάρκα και συγκεντρωτικά ηλιακά). Η συγκεκριμένη αγορά θεωρείται αρκετά καλή, ωστόσο η ελληνική τεχνογνωσία στον τομέα είναι περιορισμένη.
- Ειδικά οχήματα (mini-bus, golf carts, βάρκες, ειδικά επιχειρησιακά οχήματα). Η Ελλάδα πρέπει να επενδύσει στο συγκεκριμένο τομέα, καθώς η συγκεκριμένη αγορά είναι μεγάλη, υπάρχει σημαντική ελληνική τεχνογνωσία στον τομέα, ενώ παράλληλα υπάρχει έλλειψη ισχυρού ανταγωνισμού από το εξωτερικό.
- Στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, ο μοναδικός ρόλος που μπορεί να παίξει η Ελλάδα είναι στην ανάπτυξη συγκεκριμένων εξαρτημάτων για οχήματα, καθώς υπάρχει πολύ μικρή ελληνική τεχνογνωσία και φυσικά ισχυρότατος διεθνής ανταγωνισμός.
- Ολοκληρωμένα συστήματα ΑΠΕ και Υδρογόνου, καθώς η Ελλάδα έχει πολύ καλή τεχνογνωσία στην ενσωμάτωση τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου με χρήση ΑΠΕ, αποθήκευσης υδρογόνου και επαναχρησιμοποίησής του προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας μέσω Κυψελών Καυσίμου.
- Υλικά για τις παραπάνω εφαρμογές, καθώς υπάρχει πολύ καλή ελληνική τεχνογνωσία στην ανάπτυξη μεμβρανών για Κυψέλες Καυσίμου, καταλυτών, ηλεκτροδίων κ.α.

**Πίνακας 3.1: Ελληνικός Οδικός Χάρτης**

Πίνακας 5.11: Στρατηγικός Οδικός Χάρτης																
	Χρονοδιάγραμμα															
	2007				2015				2030				2050			
<b>Παραγωγή Υδρογόνου</b>																
Αναμόρφωση κλασμάτων Πετρελαίου	←															
Αναμόρφωση Φυσικού Αερίου	←															→
Αναμόρφωση Βιοκαυσίμων	←															→
Αεριοποίηση Βιομάζας				←												→
Αεριοποίηση Άνθρακα							←									→
Φωτο-ηλεκτροχημική Διάσπαση Νερού							←									→
Ηλεκτρόλυση- Αιολική Ενέργεια	←															→
Ηλεκτρόλυση- Ηλιακή Ενέργεια							←									→
Ηλεκτρόλυση- Κυματική Ενέργεια											←					→
Βιολογικές Τεχνικές											←					→
Διαχωρισμός Υδρογόνου- Υλικά - Μεμβράνες				←												→
<b>Αποθήκευση Υδρογόνου</b>																
Υδρογόνο υπο Πίεση	←															→
Υγροποιημένο Υδρογόνο	←															→
Προσρόφηση Υδρογόνου σε Υλικά και Χημική Αποθήκευση Υδρογόνου											←					→
<b>Εφαρμογές Υδρογόνου</b>																
Μικρά Συστήματα βοηθητικής Παροχής Ισχύος	←															→
Μικρά Συστήματα Οικιακής Χρήσης						←										→
Συστήματα μεσαίας δυναμικότητας							←									→
Συστήματα μεγάλης δυναμικότητας										←						→
Ειδικά Οχήματα	←															→
Εξαρτήματα Αυτοκινητοβιομηχανίας											←					→
Ολοκληρωμένα Συστήματα ΑΠΕ και Υδρογόνου	←															→
Υλικά για τις παραπάνω εφαρμογές						←										→



Συνοψίζοντας, τα τελευταία χρόνια η έρευνα κινείται στην κατεύθυνση της «οικονομίας υδρογόνου». Το ενδιαφέρον αυξήθηκε σημαντικά εξαιτίας των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων. Η οικονομία που έχει ως βάση το υδρογόνο σαν ενεργειακό φορέα, μπορεί να λύσει το πρόβλημα που περιλαμβάνει την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, την μόλυνση του περιβάλλοντος, και τις κλιματικές αλλαγές που συμβαίνουν εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου ή της τρύπας του όζοντος. Το υδρογόνο ως καύσιμο προσφέρει ένα ασφαλές ενεργειακό σύστημα, όμως η εποχή της οικονομίας του υδρογόνου προϋποθέτει εντατικές προσπάθειες έρευνας σε διάφορα ερευνητικά πεδία, όπως είναι η παραγωγή του υδρογόνου [44 - 47]. Η ηλεκτρόλυση (τόσο η «συμβατική» όσο και η «μη- συμβατική») αποτελεί μία μέθοδο που εκπέμπει σχεδόν μηδενικούς ρύπους, και μπορεί να γίνει οικονομικά ανεξάρτητη μόνο εάν προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (σήμερα οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι ακριβότερες σε σχέση με τις συμβατικές, όμως αναμένεται να εξελιχθούν στο κοντινό μέλλον και να αποτελούν εμπορική λύση) [45, 46]. Μέχρι στιγμής, η ηλεκτρόλυση από ορυκτά καύσιμα είναι πιο αποδοτική και το γεγονός αυτό δεν αναμένεται να αλλάξει σύντομα [48 – 52].

Στην συνέχεια γίνεται διαχωρισμός των μεμβρανών και αναφορά στους αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών (Solid Electrolyte membrane Reactors - SEMRs) και τις εφαρμογές και αναλύονται οι συσκευές συμβατικής ηλεκτρόλυσης, όσον αφορά στην αρχή λειτουργίας τους, την θερμοδυναμική που τις διέπει καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιούν.

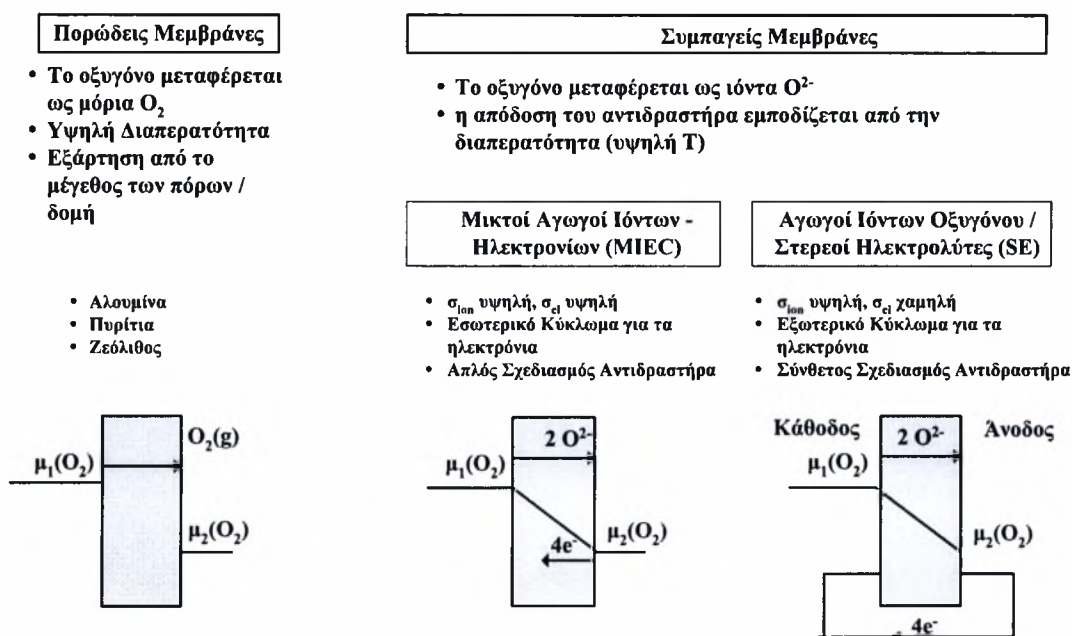
### 3.6 Ταξινόμηση των Μεμβρανών

Οι μεμβράνες ταξινομούνται σε δύο μεγάλες υποκατηγορίες: τις πορώδεις και τις συμπαγείς. Η ομάδα των αέριων- συμπαγών μεμβρανών χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες, τους μικτούς αγωγούς ιόντων – ηλεκτρονίων (Mixed Ion-Electron Conductors - MIEC) και τους αγωγούς ιόντων οξυγόνου (Oxygen Ion Conductors / Solid Electrolytes – SE). Στους αγωγούς MIEC οι τιμές της ιοντικής και της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας είναι συγκρίσιμες, ενώ οι στερεοί ηλεκτρολύτες (Solid Electrolytes - SE) εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη ηλεκτρονιακή. Οι μηχανισμοί μεταφοράς των τριών προαναφερθέντων κατηγοριών απεικονίζονται στο Σχήμα 3.16 χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την μεταφορά του οξυγόνου.

Στις πορώδεις μεμβράνες, το οξυγόνο μεταφέρεται με τη μορφή μορίων μέσω διάχυσης, ιξώδους ροής και επιφανειακής διάχυσης. Η αλουμίνα, η πυρίτια και οι ζεόλιθοι είναι τυπικές περιπτώσεις υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των πορωδών μεμβρανών. Γενικά, η διαπερατότητα σε αυτές τις μεμβράνες είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με

αυτή των συμπαγών, ενώ η εκλεκτικότητα είναι μέτρια.. Εξαιτίας της ιδιότητας αυτής, επιβάλλεται η ανάγκη διαχωρισμού του αέρα, με σκοπό να διαχωριστεί το άζωτο από το οξυγόνο, ώστε να μπορεί να τροφοδοτεί τα πλούσια σε οξυγόνο αέρια μίγματα. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.16, οι πορώδεις μεμβράνες σχεδιάζονται σαν ασύμμετρα δομικά επίπεδα.

Οι συμπαγείς μεμβράνες στηρίζονται στην μεταφορά οξυγόνου σε μορφή ιόντων  $O^{2-}$ , μεταπηδώντας από κενή σε κενή θέση του πλέγματος του στερεού υλικού, εξαιτίας της διαφοράς ηλεκτροστατικού δυναμικού. Λόγω του μηχανισμού της μεταφοράς, η διαπερατότητα είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των πορωδών μεμβρανών και αυτό συνήθως οδηγεί στην μείωση της απόδοσης του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.16: Ταξινόμηση των Κεραμικών Μεμβρανών για Μεταφορά του Οξυγόνου [52].

Οι δύο κατηγορίες των συμπαγών μεμβρανών, MIEC και SE, διαχωρίζονται από τις αγωγιμότητές τους, ανάλογα με τα φορτισμένα ιόντα. Οι MIEC εμφανίζουν υψηλή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ οι SE υψηλή ιοντική, αλλά χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι αντιδραστήρες μεμβρανών MIEC είναι απλοί στο σχεδιασμό, καθώς τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται εσωτερικά, για παράδειγμα μέσω του υλικού της μεμβράνης. Σε αντίθεση, οι SE αντιδραστήρες απαιτούν ένα εξωτερικό κύκλωμα για τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να πρέπει να τοποθετηθούν δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) στη μεμβράνη. Επομένως, ο σχεδιασμός των SE αντιδραστήρων – ειδικότερα της διεπιφάνειας μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων – είναι πολύπλοκος. Παρόλα αυτά, ο

ποτενσιοστατικός έλεγχος της εξωτερικής ροής των ηλεκτρονίων ή εναλλακτικά ο γαλβανοστατικός έλεγχος του δυναμικού των ηλεκτροδίων, παρέχει την δυνατότητα καθοδήγησης των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια, στην επιθυμητή κατεύθυνση.

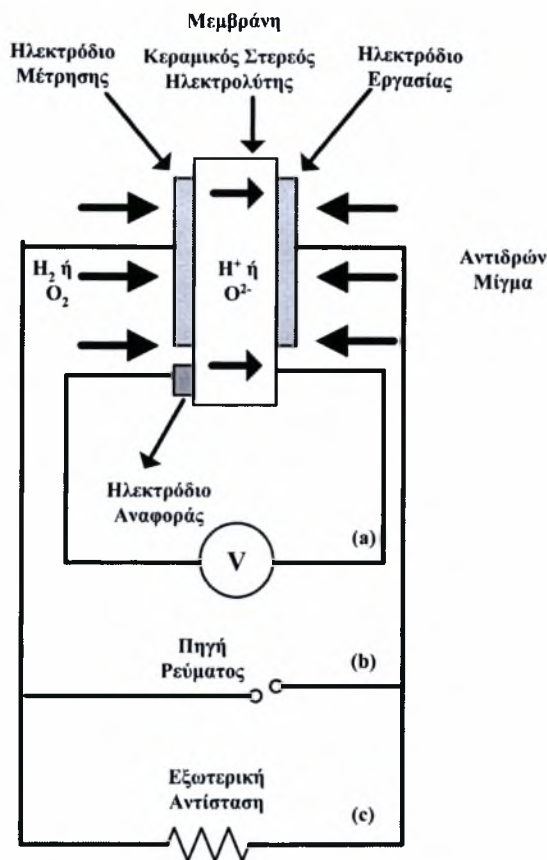
### 3.7 Αντιδραστήρες μεμβρανών στερεού ηλεκτρολύτη (SEMRs)

Οι μεμβράνες, όπως προαναφέρθηκε, είναι υλικά τα οποία επιτρέπουν την εκλεκτική διαπερατότητα τουλάχιστον ενός από τα συστατικά στα οποία εκτίθενται. Οι αντιδραστήρες μεμβράνης αποτελούνται κυρίως από μία μεμβράνη, η οποία παίζει τον ρόλο του τοίχου-ορίου στον αντιδραστήρα. Τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα περνούν μέσω της μεμβράνης προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο άμεση αντίδραση και διαχωρισμό στην ίδια την συσκευή [53]. Οι κεραμικές μεμβράνες στερεού ηλεκτρολύτη ανήκουν στην γενική κατηγορία των ανόργανων πυκνών μεμβρανών [53]. Σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας μαζί με τα δύο πορώδη ηλεκτρόδια, τα οποία τοποθετούνται και στις δύο μεριές της μεμβράνης, επιτρέπουν την διέλευση ιόντων, όπως  $O^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ . Οι αντιδραστήρες SEMRs είναι συσκευές παρόμοιες με τις κυψέλες καυσίμου και εμφανίζουν μεγάλες αποδόσεις στην παραγωγή χημικών ουσιών ή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στο Σχήμα 3.17 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας των SEMRs. Αποτελείται κυρίως από μία κεραμική μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη (στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αγωγός  $O^{2-}$  ή  $H^+$ ), στην οποία τοποθετούνται δύο πορώδη ηλεκτρόδια από μέταλλο ή από οξειδίο μετάλλου. Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς εκτίθενται σε αέριο μίγμα, το οποίο περιέχει υδρογόνο ή οξυγόνο, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας εκτίθεται στο αντιδρών μίγμα και λειτουργεί ως καταλύτης στην χημική αντίδραση. Εάν το χημικό δυναμικό του οξυγόνου ή του υδρογόνου είναι διαφορετικά στις δύο πλευρές της μεμβράνης, αναπτύσσεται μία ωθούσα δύναμη, η οποία κατευθύνει τα ηλεκτρενεργά ιόντα ( $O^{2-}$  ή  $H^+$ ) κατά τη διέλευσή τους από το ηλεκτρολυτικό πλέγμα. Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από την ανάπτυξη δυναμικού ή ηλεκτρικού ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια.

Οι κύριες εφαρμογές του κελιού είναι οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες ( περίπτωση α), όταν το δυναμικό του κελιού επηρεάζεται από την συγκέντρωση του συστατικού, το οποίο πρέπει να ανιχνευθεί [54], οι κυψέλες καυσίμου (περίπτωση c) που μετατρέπουν την ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική και τους αντιδραστήρες SEMRs (περίπτωση b), όπου στόχος είναι η ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας για υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης [55, 56]. Άλλες εφαρμογές αποτελούν οι

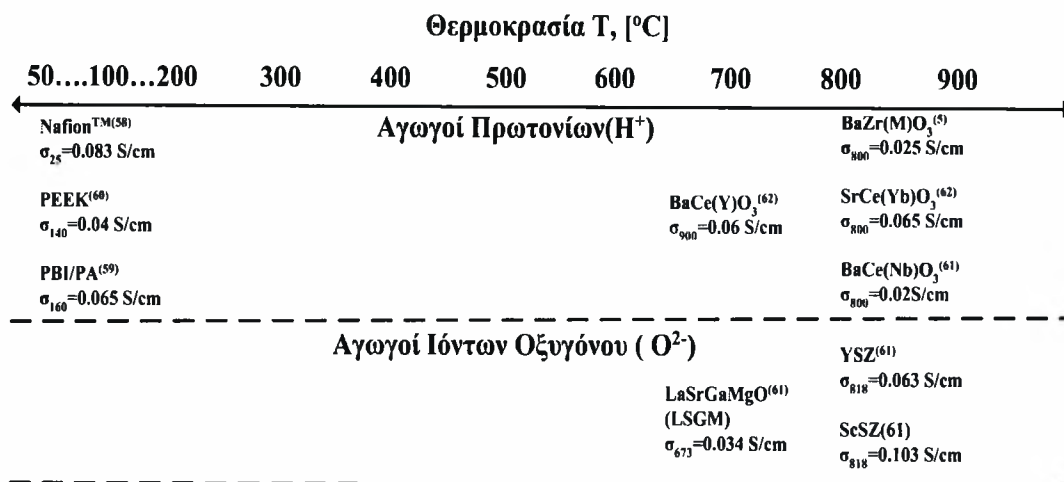
μπαταρίες στερεάς κατάστασης [57], οι διαχωριστές οξυγόνου [58], υδρογόνου [59], οι αφυγραντήρες [60], και άλλα.



Σχήμα 3.17: Αρχές λειτουργίας των SEMRs [60].

### 3.8 Ιοντική Αγωγιμότητα Επιλεγμένων Υλικών

Το Σχήμα 3.18 απεικονίζει την ιοντική αγωγιμότητα διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όσον αφορά τους πρωτονιακούς αγωγούς υπάρχουν δύο κατηγορίες: τα πολυμερή υλικά, τα οποία λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι 200°C και τα μικτά οξειδία τα οποία επιδεικνύουν ικανοποιητική αγωγιμότητα μεταξύ 500-900°C. Τυπικά παραδείγματα πρωτονιακών αγωγών χαμηλής θερμοκρασίας είναι τα Nafion, polybenzimidazole (PBI) και polyetheretherketones (PEEK). Οι πρωτονιακοί αγωγοί που εξετάζονται τα τελευταία χρόνια είναι οι μικτοί αγωγοί Ba – Zr, Sr – Ce και Ba – Ce. Οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου λειτουργούν μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα σημαντικότερα υλικά είναι YSZ [η ζirkονία ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένη με ύττρια ( $Y_2O_3$ )], η ScSZ [η ζirkονία ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένη με σκάνδια ( $Sc_2O_3$ )], και περοβσκιτικά υλικά, όπως το λανθανικό γάλλιο (LSGM) νοθευμένο με Sr/Mg.



**Σχήμα 3.18:** Τιμές Ιοντικής Αγωγιμότητας διαφόρων υλικών στερεού ηλεκτρολύτη [62 - 66].

### 3.9 Συστήματα Συμβατικής και μη Συμβατικής Ηλεκτρόλυσης

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ηλεκτρόλυση είναι μία διεργασία, η οποία αφορά στη διάσπαση του νερού σε υδρογόνου και οξυγόνο και είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, είτε με τη χρήση μιας εξωτερικής πηγής ηλεκτρισμού είτε με τη βοήθεια των αντιδραστήρων ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης, η αρχή λειτουργία των οποίων παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 1. Η συμβατική ηλεκτρόλυση «επιστρατεύεται» όταν απαιτούνται μικρές ποσότητες υψηλής καθαρότητας υδρογόνου (για παράδειγμα για χρήση σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM), ενώ η μη συμβατική (αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης, Σχήμα 1.2) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί όταν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υψηλής πάλι καθαρότητας υδρογόνου, για την ίδια χρήση. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και με τρόπο που συμφέρει είναι δυνατόν να παραχθούν και μέσω της διεργασίας της χημικής αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, λ.χ. του φυσικού αερίου. Όμως, στην περίπτωση αυτή το προϊόν (υδρογόνο) θα πρέπει να υποστεί αρκετούς καθαρισμούς έως ότου θεωρηθεί έτοιμο για χρήση σε κυψέλες καυσίμου. Η συμβατική ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε μία μονάδα που είναι γνωστή ως συσκευή ηλεκτρόλυσης (Electrolyzer), ενώ η «μη συμβατική» σε έναν ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

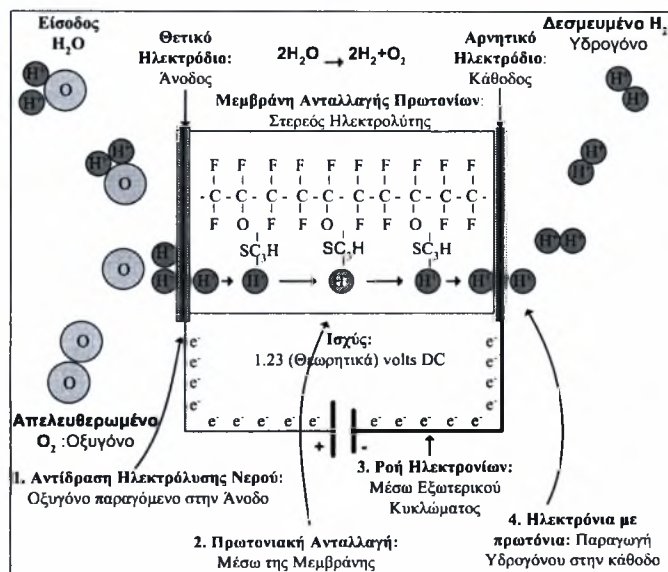
#### 3.9.1 Αρχή λειτουργίας και ταξινόμηση συσκευών ηλεκτρόλυσης

Όπως και οι κυψελίδες καυσίμου, έτσι και οι συσκευές ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από την άνοδο, την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, που τις διαχωρίζει. Κάποιες από τις βασικές κατηγορίες των συγκεκριμένων συσκευών αναφέρονται στην συνέχεια:

**Συσκευή ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης (PEM):** Σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης (βλ. Σχήμα 3.19), ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ειδικό στερεό πλαστικό



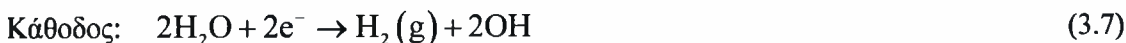
υλικό. Το νερό αντιδρά στην άνοδο για να σχηματίσει οξυγόνο και θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια). Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, ενώ τα ιόντα υδρογόνου περνούν μέσω της πολυμερικής μεμβράνης στην κάθοδο. Στην κάθοδο τα ιόντα υδρογόνου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια του εξωτερικού κυκλώματος και σχηματίζουν υδρογόνο. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι παρακάτω:



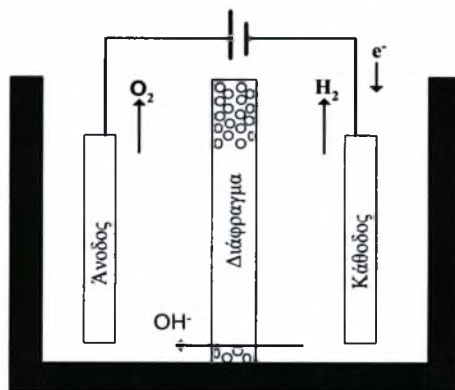
Σχήμα 3.19: Συσκευή πολυμερικής μεμβράνης (PEM) [67].



*Αλκαλικές Συσκευές ηλεκτρόλυσης:* Είναι παρόμοιοι με τις συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM, αλλά χρησιμοποιούν ένα αλκαλικό διάλυμα (υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου) σε ρόλο ηλεκτρολύτη. Είναι εμπορικά διαθέσιμοι για αρκετά χρόνια. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

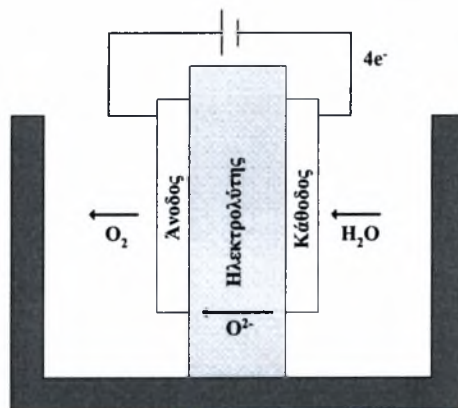






Σχήμα 3.20: Αλκαλική Συσκευή ηλεκτρόλυσης [68].

*Συσκευή ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου:* Χρησιμοποιούν ένα στερεό κεραμικό υλικό για ηλεκτρολύτη, το οποίο μεταφέρει συλλογικά τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Το νερό στην κάθοδο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια του εξωτερικού κυκλώματος για τον σχηματισμό υδρογόνου και αρνητικά φορτισμένων ιόντων οξυγόνου. Τα ιόντα οξυγόνου περνούν διαμέσω της μεμβράνης και αντιδρούν στην άνοδο για να σχηματίσουν οξυγόνο και ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

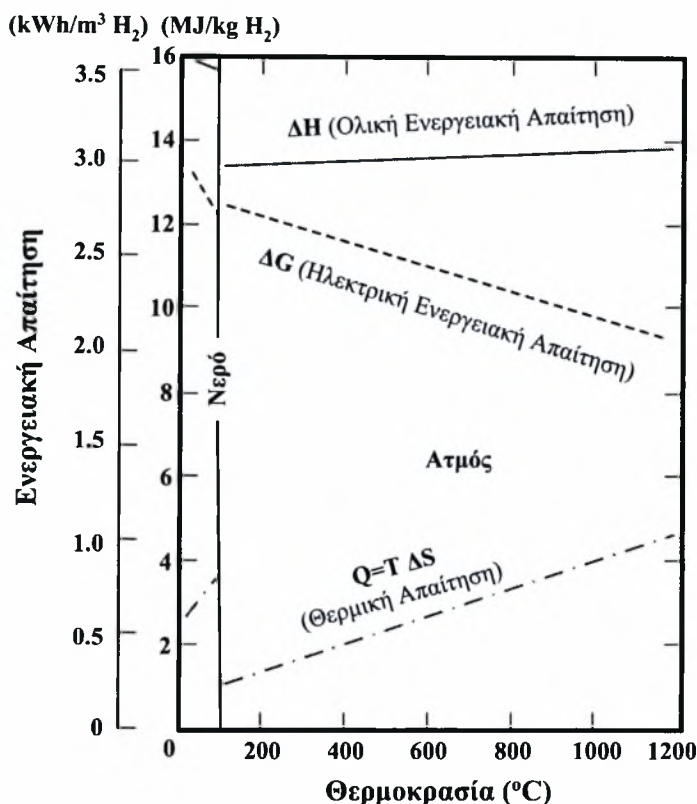


Σχήμα 3.21: Συσκευή Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου

Πρέπει η θερμοκρασία λειτουργίας τους να είναι υψηλή, ώστε η μεμβράνη να λειτουργεί ικανοποιητικά (500–800°C), συγκρινόμενη με αυτή των PEM που είναι 80-100°C και των αλκαλικών που είναι 100-150°C. Μπορούν να χρησιμοποιήσουν αποτελεσματικά την θερμότητα στις υψηλές θερμοκρασίες (από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης και της πυρηνικής) με σκοπό να μειώσουν το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του υδρογόνου από το νερό.

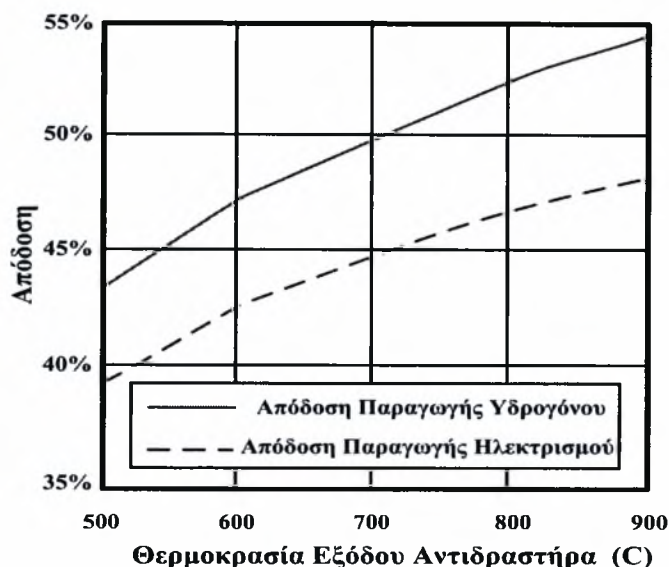
### 3.9.2 Θερμοδυναμική της «συμβατικής» ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες (High Temperature Electrolysis of Steam – HTES) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Το Σχήμα 3.22 απεικονίζει την ενεργειακή απαίτηση για την ηλεκτρόλυση νερού και ατμού.



Σχήμα 3.22: Ενεργειακή Απαίτηση για Ηλεκτρόλυση νερού και ατμού [69].

Η συνολική ενεργειακή απαίτηση ( $\Delta H$ ) είναι το άθροισμα της ενέργειας του Gibbs ( $\Delta G$ ) και της θερμικής ενέργειας ( $T\Delta S$ ). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.22 το  $\Delta G$  μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο λόγος  $\Delta H$  προς  $\Delta G$  είναι 93% και 70% στους 100 και 1000° C, αντίστοιχα. Η αυξημένη θερμοκρασία βοηθά στη μείωση των καθοδικών και ανοδικών υπερτάσεων, οι οποίες προκαλούν την μείωση της ισχύος της ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, η HTES απαιτεί λιγότερη ηλεκτρική ισχύ σε σχέση με την κλασική ηλεκτρόλυση του νερού και δεν παρουσιάζει προβλήματα διάβρωσης. Οι ενεργειακές αποδόσεις της παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και της παραγωγής υδρογόνου (που βασίζονται στο ενεργειακό περιεχόμενο που σχετίζεται με την χαμηλότερη θερμογόνο τιμή του παραγόμενου υδρογόνου) απεικονίζονται στο Σχήμα 3.23.



Σχήμα 3.23: Αποδόσεις παραγωγής ηλεκτρισμού και υδρογόνου [70].

Η λειτουργία της συσκευής ηλεκτρόλυσης στις υψηλές θερμοκρασίες είναι επιθυμητή από την άποψη της κινητικής και της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, τα οποία βελτιώνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Επομένως, η ηλεκτρόλυση του υδρατμού σε υψηλές θερμοκρασίες (H.T.E.S) ευνοείται σε σχέση με την ηλεκτρόλυση στερεού πολυμερούς (S.P.E.) τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά.

Η διαδικασία της HTES είναι ουσιαστικά η αντίστροφη αντίδραση από αυτήν που πραγματοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου τύπου SOFC. Ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.24. Ο ατμός διαχωρίζεται στην κάθοδο, ενώ μόρια του υδρογόνου σχηματίζονται στην κάθοδο:

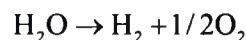
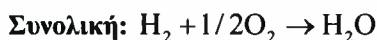
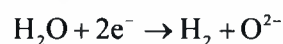
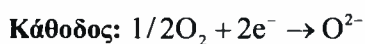
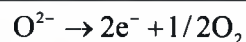
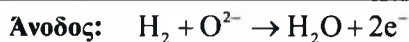
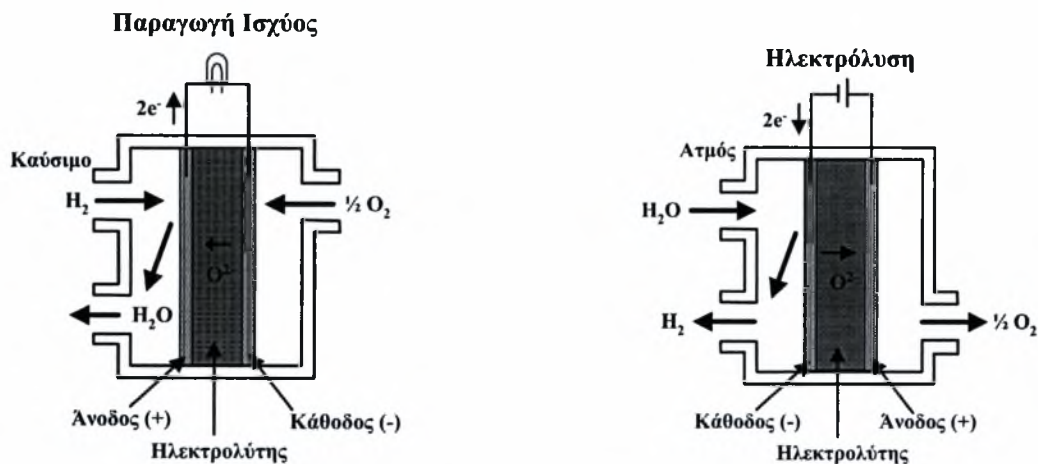


Τα ιόντα του οξυγόνου μεταπηδούν μέσω των κενών θέσεων του οξυγόνου στο πλέγμα του ηλεκτρολυτικού υλικού, όπως για παράδειγμα στη ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ). Τα μόρια του οξυγόνου σχηματίζονται στην άνοδο με την απελευθέρωση των ηλεκτρονίων.



Το παραγόμενο υδρογόνο και οξυγόνο διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να παράγεται υψηλής καθαρότητας υδρογόνο. Οι αντιδράσεις στα δύο ηλεκτρόδια συνοψίζονται στην παρακάτω εξίσωση:





**Σχήμα 3.24:** Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης του ατμού σε υψηλή θερμοκρασία (αντίστροφη διαδικασία της λειτουργίας σε SOFC) [69].

Η παραπάνω αντίδραση (3.13) εκφράζεται από την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs,  $\Delta G$ , σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.14)$$

όπου  $\Delta G_0$  είναι η σταθερά της αλλαγής της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ανά mole) για την αντίδραση (3.14),  $T$  η θερμοκρασία,  $R$  η σταθερά των αερίων και  $a_{\text{H}_2}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  και  $a_{\text{O}_2}$  οι ενεργότητες του H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και O<sub>2</sub>, αντίστοιχα. Η εξίσωση (3.14) μπορεί να ξαναγραφεί χρησιμοποιώντας τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} E &= \Delta G / 2F \\ E_0 &= \Delta G_0 / 2F \end{aligned} \quad (3.15)$$

Οπότε η εξίσωση (3.14) γίνεται:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.16)$$

,όπου  $F$  είναι η σταθερά του Faraday και  $E_0 (= \Delta G_0 / 2F)$  η σταθερή ηλεκτροκινητική δύναμη (EMF) της εξίσωσης στην ημι – στατική (quasi –static state) κατάσταση:



Η εξίσωση (3.16) είναι ισοδύναμη της εξίσωσης του Nernst για το EMF της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιώντας  $H_2$  και  $O_2$ . Οι ενεργότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων εκφράζονται σαν μερικές πιέσεις στο κελί, καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται στην αέρια φάση ανεξάρτητα από τον ηλεκτρολύτη. Από την άλλη μεριά, το τροφοδοτούμενο δυναμικό θα έπρεπε να αυξηθεί με την πόλωση κατά την λειτουργία του κελιού. Η αύξηση του δυναμικού,  $\eta$  (υπέρταση) οφείλεται στο έλλειμμα συγκέντρωσης ατμού στην κάθοδο (υπέρταση συγκέντρωσης) και στην ηλεκτρική αντίσταση, συμπεριλαμβανομένων και ηλεκτρικών αγωγών, διασυνδέσεων κα άλλα (ωμική υπέρταση). Επομένως η εξίσωση (3.16) μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) + \eta \quad (3.18)$$

όπου  $P_{H_2}$  και  $P_{H_2O}$  είναι οι μερικές πιέσεις του  $H_2$  και του  $H_2O$  στην κάθοδο, αντίστοιχα, ενώ  $P_{O_2}$  η μερική πίεση του  $O_2$  στην άνοδο.

#### 4.1 Εισαγωγή

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρεται στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, το κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων, την τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της δομής των δειγμάτων και την περιγραφή του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της αγωγιμότητας τους.

#### 4.2 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων

##### 4.2.1 Παρασκευή των δειγμάτων $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , $x=0 - 0.06$ .

Τα στερεά διαλύματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ,  $x=0 - 0.06$  παρασκευάστηκαν από οξείδια με την μέθοδο της κεραμικής τεχνολογίας. Η τελική θερμοκρασία σύνθεσης ήταν  $1300^\circ\text{C}$  σε περιβάλλον αέρα. Η ειδική επιφάνεια της σκόνης εξετάστηκε από έναν αναλυτή SA – CP2 Shimadzu και βρέθηκε  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Τα δείγματα ( $2 \times 0.5 \times 0.05 \text{ cm}$ ) κατασκευάστηκαν με προσθήκη 5% διαλύματος φυσικού καουτσούκ σε μίγμα ακετόνης και βενζίνης με αναλογία 60 / 40. Το σπάσιμο των δεσμών πραγματοποιήθηκε για 30 h στους  $500^\circ\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης / ψύξης  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Στην συνέχεια τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 3 h σε περιβάλλον αέρα με ρυθμό θέρμανσης / ψύξης  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  [71].

##### 4.2.2 Παρασκευή των δειγμάτων $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ , ( $x=0 - 0.05$ ).

Τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ , ( $x=0 - 0.05$ ), παρασκευάστηκαν με την κεραμική μέθοδο. Τα αρχικά αντιδρώντα πυρώθηκαν για την απομάκρυνση των απορροφημένων αερίων και του συγκολλημένου νερού στους 773 K για 2 ώρες. Τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  παρασκευάστηκαν στους 1523 K για 5 ώρες. Στην συνέχεια, αναμιχθήκαν σε αιθυλική αλκοόλη, πρεσαρίστηκαν σε 500 MPa σε σφήνες διαστάσεων  $3 \times 4 \times 26 \text{ mm}$ , και κάηκαν στους 1723 K για 3 ώρες. Τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  κατασκευάστηκαν στους 1523 K για 3 ώρες και κάηκαν στους 1723 K για 2 ώρες. Τέλος τα

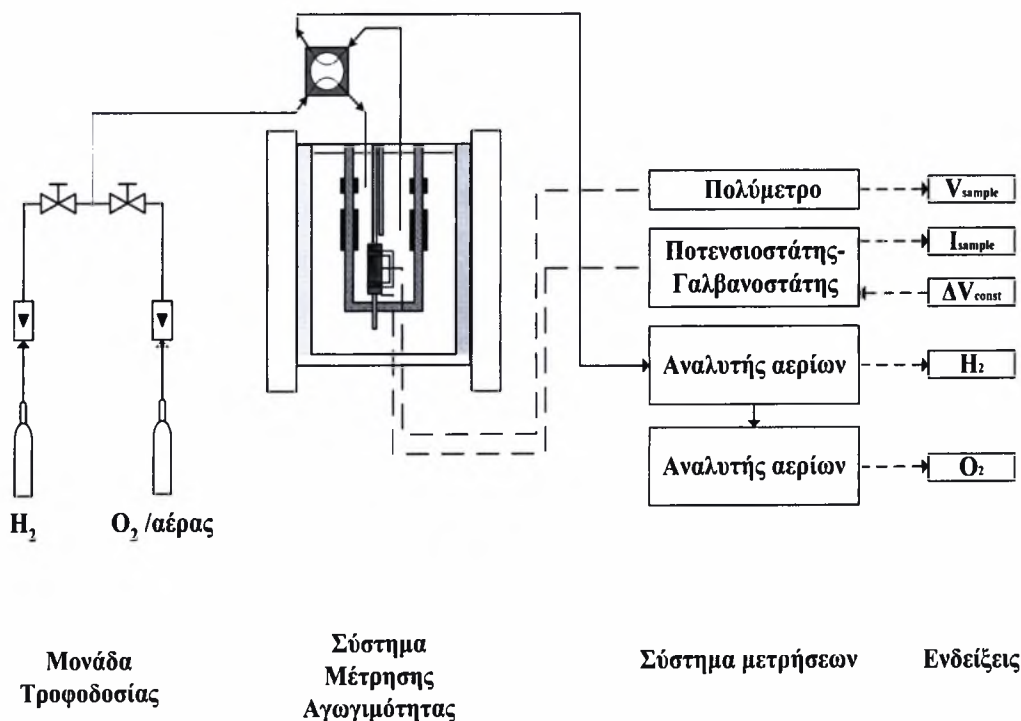


δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  κατασκευάστηκαν στους 1523 K για 10 ώρες και κήθηκαν στους 1623 K για 10 ώρες [72].

#### 4.2.3 Περίθλαση ακτινών -X (XRD)

Η τεχνική XRD χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών -X στο προς ανάλυση υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση κρυσταλλογραφικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από την διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτινών -X (DMAX-2500, Rigaku Co. Ltd., Japan), από το οποίο λαμβάνονται όλες οι κορυφές αντανάκλασης, ενώ η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{CuK}_\alpha$  με εύρος ανίχνευσης  $2\theta$  από 20 έως  $80^\circ$  για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ , ( $x=0 - 0.05$ ) και από 20 έως  $90^\circ$  για τα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ,  $x=0 - 0.06$ .

#### 4.3 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας



Σχήμα 4.1: Πειραματική Διάταξη

Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4.1) παρατίθεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων αγωγιμότητας. Το σύστημα

απαρτίζεται από την μονάδα τροφοδοσίας, το σύστημα μέτρησης της αγωγιμότητας και το σύστημα των μετρήσεων, τα οποία αναλύονται στην συνέχεια.

#### 4.4 Σύστημα Ροής των Αερίων

Το σύστημα ροής των αερίων που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελείται από τις παρακάτω συσκευές :

- Φιάλες αερίων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή των αερίων ( $H_2$ ,  $O_2$  υπό πίεση 200 atm).
- Χαλύβδινες σωληνώσεις 1/8", για την μεταφορά των αερίων.
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας, για τον έλεγχο της παροχής τροφοδοσίας του συστήματος μέτρησης της αγωγιμότητας.
- Κορεστής, για τον κορεσμό του αερίου  $H_2$  με υδρατμούς ( $H_2O$ ).
- Ροόμετρο φυσαλίδας, για τον χειροκίνητο έλεγχο της παροχής τροφοδοσίας

##### *Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας*

Κατά τη διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers. Η επιλογή των ψηφιακών ροόμετρων έναντι των αναλογικών έγινε με γνώμονα την υψηλότερη ακρίβεια που παρέχουν στον έλεγχο ροής των αερίων και την δυνατότητα άμεσης σύνδεσής τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ευκολία στη χρήση, αυτοματοποίηση της λειτουργίας και αποθήκευση των αποτελεσμάτων με χρήση κατάλληλου λογισμικού.

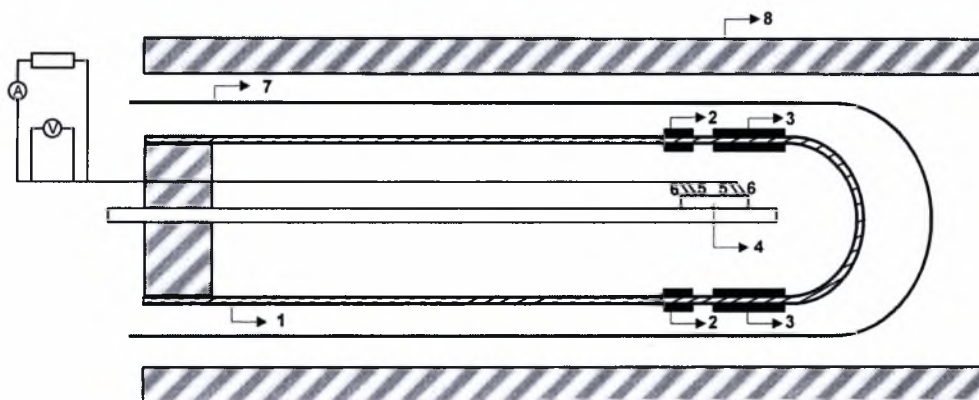
##### *Ροόμετρο φυσαλίδας*

Το ροόμετρο φυσαλίδας είναι η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον χειροκίνητο υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής των αερίων. Τοποθετείται στο τέλος των σωληνώσεων ροής των αερίων, πριν την εξαγωγή τους στην ατμόσφαιρα από τον απαγωγό. Στα τοιχώματα, στο κάτω μέρος της γυάλινης αυτής κυλινδρικής συσκευής, έχει τοποθετηθεί μια λαστιχένια ‘φούσκα’, η οποία γεμίζεται με σαπουνόνερο. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στη συσκευή, δημιουργείται φυσαλίδα η οποία παρασύρεται προς την έξοδο. Η διαδρομή της φυσαλίδας μεταξύ των διαγραμμίσεων που υπάρχουν στα τοιχώματα του δοχείου (η οποία αντιστοιχεί σε όγκο  $9\text{ cm}^3$ ) χρονομετρείται και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή.

#### 4.5 Πειραματική Συσκευή

Το σύστημα της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελούνταν από τις παρακάτω συσκευές:

- Πειραματική Συσκευή, που απαρτίζεται από σωλήνα quartz, σωλήνα YSZ και ηλεκτρόδια Pt.
- Ηλεκτρικό φούρνο μέγιστης θερμοκρασίας λειτουργίας 1200°C.
- Ρυθμιστή ηλεκτρικής τάσης (Variac Regulating Transformer), για την τροφοδοσία του φούρνου.
- Ρυθμιστή θερμοκρασίας (PID Controller, JUMO dTRON 04.1) για την ρύθμιση της θερμοκρασίας στον ηλεκτρικό φούρνο.
- Θερμοστοιχεία τύπου –S (Pt/Pt- Rh).



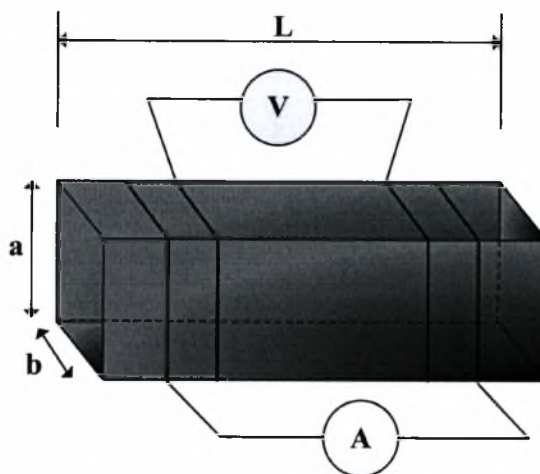
**Σχήμα 4.2:** Σχηματική απεικόνιση για την μέτρηση της αγωγιμότητας. 1. Σωλήνας YSZ. 2. Ηλεκτροχημικός Αισθητήρας 3. Ηλεκτροχημική Αντλία 4. Δείγμα 5. Ηλεκτρόδιο Δείγματος για την καταγραφή Δυναμικού 6. Ηλεκτρόδιο Δείγματος για την επιβολή Δυναμικού 7. Σωλήνας Χαλαζία και 8. Φούρνος

Η πειραματική συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αγωγιμότητας παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 4.2. Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας διεξήχθησαν εφαρμόζοντας την τεχνική των τεσσάρων ηλεκτροδίων σε διαφορετικές ατμόσφαιρες (αέρα+3% H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub>+3% H<sub>2</sub>O) στο θερμοκρασιακό διάστημα 600–900°C για την περίπτωση των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ,  $x=0 - 0.06$ , και από θερμοκρασία δωματίου έως τους 1000°C σε ατμόσφαιρα αέρα για τα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ , ( $x=0 - 0.05$ ). Στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν τέσσερα ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt), τα οποία συνδέθηκαν με τέσσερα σύρματα πλατίνας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Ο ηλεκτροχημικός σταθμός χρησιμοποιούταν για την εφαρμογή ρεύματος στα δείγματα, ενώ η πτώση δυναμικού μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων μετρούταν με ένα ψηφιακό πολύμετρο. Ο

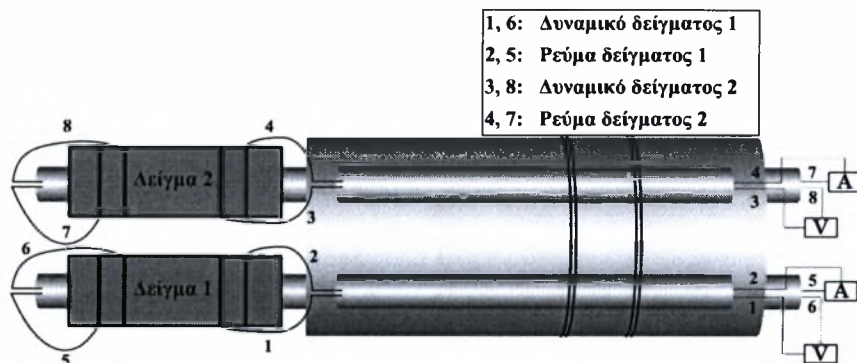
υπολογισμός της αγωγιμότητας για κάθε δείγμα υπολογιζόταν από τις V- I καμπύλες και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma = \frac{L}{ab} \frac{I}{V} \quad (4.1)$$

όπου  $\sigma$  η αγωγιμότητα,  $L$  το μήκος,  $a$  το ύψος και  $b$  το πλάτος του δείγματος, ενώ  $I$  και  $V$  είναι το ρεύμα και το δυναμικό, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.3: Διαστάσεις Δείγματος και συνδεσμολογία.



Σχήμα 4.4: Διευθέτηση κυκλώματος των δειγμάτων.

Τα δείγματα και ο κεραμικός σωλήνας YSZ απομονώθηκαν από το εξωτερικό περιβάλλον, μέσω ενός σωλήνα χαλαζία, ο οποίος τροφοδοτούταν με αέρα ή με υδρογόνο. Η τροφοδοσία των αέριων μιγμάτων μέσα στο σωλήνα χαλαζία ρυθμιζόταν μέσω των ψηφιακών ροόμετρων μάζας. Πάστα πλατίνας η οποία εναποτέθηκε εξωτερικά και εσωτερικά του κεραμικού σωλήνα (YSZ) συνδέθηκε με σύρματα πλατίνας λειτούργησε ως ηλεκτροχημική αντλία οξυγόνου και αισθητήρας οξυγόνου. Θερμοστοιχείο τύπου-S τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα για την μέτρηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων. Για τις μετρήσεις της μερικής πίεσης του οξυγόνου τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στον

κεραμικό σωλήνα, ο οποίος ήταν ερμητικά σφραγισμένος. Η ατμόσφαιρα με τις διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου μέσα στον σωλήνα YSZ δημιουργούταν μέσω της άντλησης οξυγόνου και καταγραφόταν με τον αισθητήρα. Οι μερικές πιέσεις οξυγόνου, το εφαρμοζόμενο ρεύμα και η πτώση του δυναμικού διαμέσου των ηλεκτροδίων καταγραφόταν αυτόματα μέσω ενός συστήματος μικροεπεξεργαστή τύπου ZIRKONIA-318, σε ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου ( $0.21 - 10^{-20}$  atm για τα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  και  $0.21 - 10^{-17}$  atm για τα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ). Τέλος, η θερμική διαστολή μετρήθηκε με ένα διασταλλόμετρο AF-1 κατά τη διάρκεια της ανόδου και πτώσεως της θερμοκρασίας με ρυθμό  $200^\circ\text{C h}^{-1}$  σε διάφορες θερμοκρασίες και έπειτα από έκθεση σε κάθε σημείο ανά  $50^\circ\text{C}$  για 20 min.

#### 4.6 Σύστημα ανάλυσης

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της μέτρησης της αγωγιμότητας ήταν απαραίτητη η χρήση των ακόλουθων συσκευών:

##### *Αναλυτές αερίων*

Το σύστημα των αναλυτών αερίων αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση σε μεταβολές συστάσεων. Για τη βαθμονόμηση τους τροφοδοτείται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδο του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό, βάσει του οποίου υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από δύο αναλυτές τύπου Hartman & Braun, Advance Optima:

Ανάλυση  $\text{H}_2$                       Type: Caldos-17

Ανάλυση  $\text{O}_2$                       Type: Magnos -16

##### *Ηλεκτροχημικός σταθμός*

Ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000 αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα που χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση του δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Συνδέεται με H/Y και είναι σε θέση να επιτελέσει πλήθος λειτουργιών όπως:

- Ποτενσιοστατική λειτουργία: Κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία διατηρείται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μεταβάλλοντας τις συνθήκες στο



τρίτο ηλεκτρόδιο. Κατά την διάρκεια της ποτενσιοστατικής λειτουργίας εμπλέκονται τρία ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working electrode), πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η υπό μελέτη αντίδραση, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference electrode), σκοπός του οποίου είναι η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter electrode), το οποίο παρέχει το ρεύμα στην κυψέλη. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης προσαρμόζεται έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης έχει την ικανότητα να παρέχει υψηλά ρεύματα ή υψηλές τάσεις προκειμένου να αντισταθμίζεται κάθε πιθανή μεταβολή στην αντίσταση της κυψέλης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει σταθερό δυναμικό και πρέπει να εμφανίζει πολύ καλή σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία.

❶ Γαλβανοστατική λειτουργία: Όταν χρησιμοποιείται ο ποτενσιοστάτης ως γεννήτρια παροχής σταθερού ρεύματος, τότε ονομάζεται γαλβανοστάτης. Κατά τη γαλβανοστατική λειτουργία το σύστημα λειτουργεί με δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο μέτρησης και εργασίας. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν αποτελεί ενεργό στοιχείο του συστήματος και ο ρόλος του είναι κυρίως παθητικός [73]. Η ηλεκτροχημική διάταξη, τόσο στην λειτουργία του σταθερού ρεύματος όσο και του σταθερού δυναμικού, οφείλει να είναι σε θέση να μεταβάλει το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης όσο πιο γρήγορα γίνεται, έτσι ώστε να αντισταθμίζεται κάθε μεταβολή που εμφανίζεται στο σύστημα. Η ικανότητα αυτή υπολογίζεται με το χρόνο απόκρισης του οργάνου (response time).

### *Διαφορικά Πολύμετρα*

Τα διαφορικά πολύμετρα χρησιμοποιούνταν για τη συνεχή καταγραφή της πτώσης δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων που ήταν συνδεδεμένα με τον αισθητήρα, την ηλεκτροχημική αντλία και τα δείγματα.



### Πρώτο Μέρος

**Επίδραση στις Θερμικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες του Τιτανικού Ασβεστίου κατά την Νόθευση του με Fe, Cu και Al.**

#### 5.1. Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η εύρεση υλικών που να εμφανίζουν μικτή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ιοντική και ηλεκτρονιακή), με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές μη συμβατικής ηλεκτρόλυσης (ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης). Οι ενώσεις  $\text{ATiO}_3$  (όπου Α-αλκαλική σπάνια γαία) με δομή περοβσκίτη χαρακτηρίζονται από υψηλή μικτή ιοντική – ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και σταθερότητα σε μεγάλο εύρος μερικής πίεσης οξυγόνου. Σύμφωνα με την θεωρία των αταξιών, φορείς φορτίου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου και τα ηλεκτρόνια (οπές). Η αντικατάσταση ιόντων στην θέση του Α και η μερική υποκατάσταση του Ti από διαφορετικά μέταλλα καθιστά δυνατή την μεταβολή των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων ενώσεων.

Τα οξειδία βασισμένα σε  $\text{CaTiO}_3$  με περοβσκιτική δομή, έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα το ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζουν μικτή αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες, υλικά για ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και άλλες ηλεκτροχημικές συσκευές, όπως διαχωριστές οξυγόνου ή συσκευές παραγωγής υδρογόνου [74]. Η νόθευση του τιτανικού ασβεστίου με διάφορες προσμίξεις επιτρέπει την μεταβολή της ιοντικής και ηλεκτρονιακής δομής και επομένως και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων αυτών των ενώσεων. Έχει παρατηρηθεί [75 – 77], ότι η μερική υποκατάσταση του τιτανίου (Ti) από σίδηρο (Fe) βελτιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των περοβσκιτών  $\text{CaTiO}_3$ , παρόλο που η ιοντική αγωγιμότητα δεν αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του Fe.

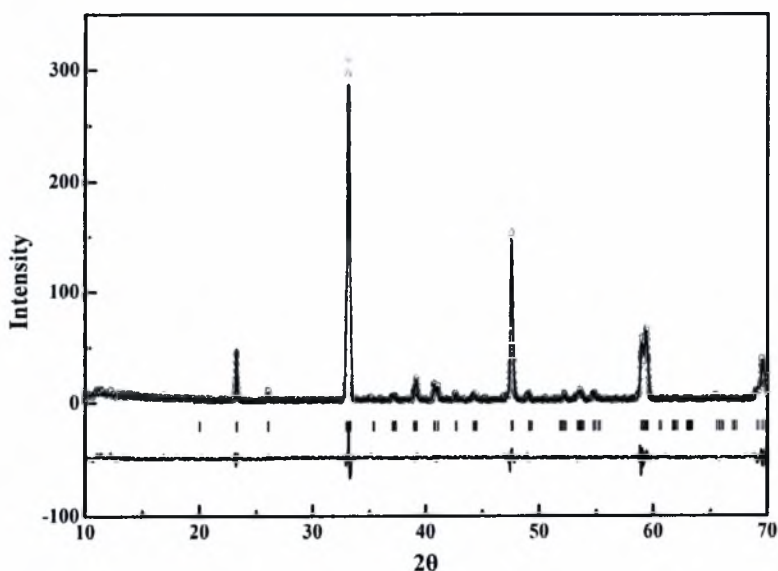
Στο πρώτο μέρος του παρόντος κεφαλαίου αναπτύσσεται η διαδικασία διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων και τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ).

Επιπλέον είναι γνωστό, ότι η ντοπαρισμένη  $\text{CeO}_2$  εμφανίζει υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, εξαιτίας της αναγωγής του ιόντος της δημήτριας από τετρασθενές σε τρισθενές σε αναγωγικές ατμόσφαιρες υψηλών θερμοκρασιών [78]. Το δεύτερο μέρος παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τον προσδιορισμό των φάσεων των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$ , καθώς επίσης και την επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα

## 5.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των δειγμάτων $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ )

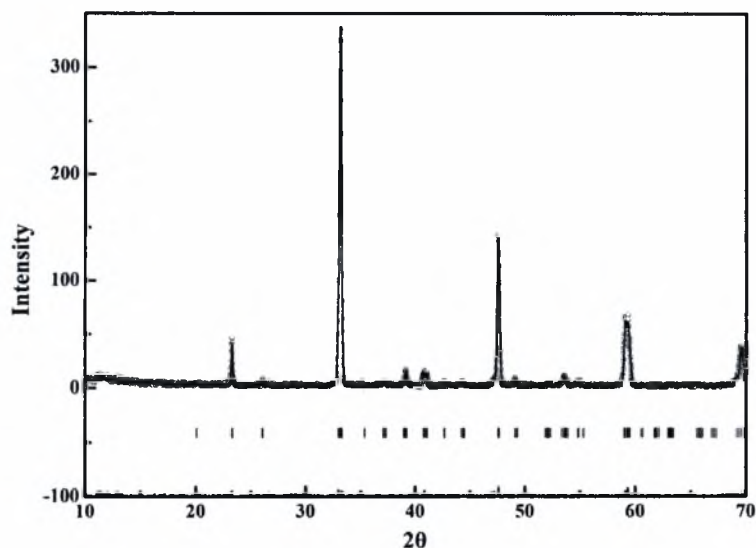
*Περίθλαση Ακτίνων -X:* Μετά την παρασκευή των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ), όπου  $x = 0-0.5$  (βλ. § 4.7.2) πραγματοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης με ακτίνες -X (XRD), προκειμένου να γίνει η ταυτοποίηση του υλικού, με την χρήση της συσκευής Dron-Um1, με ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ , σε γωνίες  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Επιπλέον, έγινε ο προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών του υλικού και εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του με την μέθοδο Rietveld με πρόγραμμα Fullprof.

Όλα τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  με ποσοστά πρόσμιξης του σιδήρου  $x= 0$  έως 0.5 κατέδειξαν την ύπαρξη ομογενούς περοβσκιτικής δομής μονής φάσης (single phase). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται το φάσμα XRD για το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , με συγκέντρωση σιδήρου  $x=0.2$ .

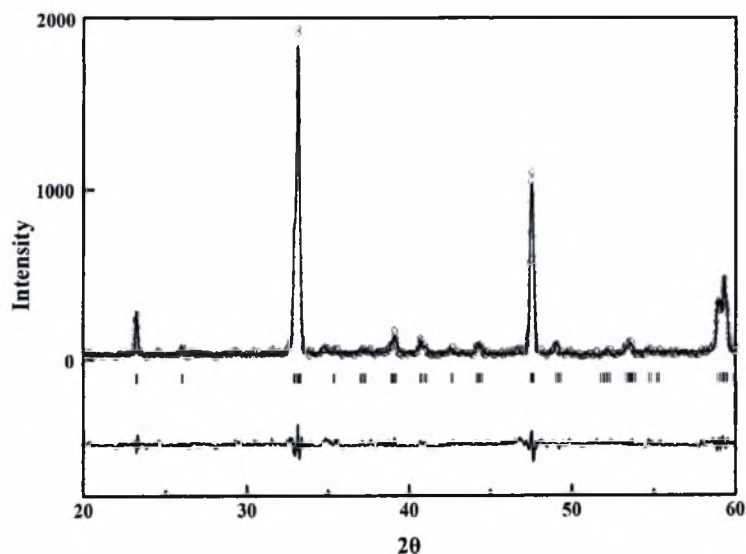


Σχήμα 5.1: Φάσμα XRD (συνεχής γραμμή) και υπολογισμένο προφίλ (σημεία) του  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται το φάσμα XRD του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  με ποσοστό πρόσμιξης του αργιλίου (Al) 10% mole . Τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  με συγκεντρώσεις Al  $0 \leq x \leq 0.2$  είναι στερεά διαλύματα ορθορομβικής δομής και μονής φάσης, ενώ για συγκεντρώσεις  $x > 0.2$  παρουσιάζουν επιπλέον φάσεις. Για το λόγο αυτό εξετάζεται μόνο το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , το οποίο είναι περοβσκιτικής δομής και εμφανίζει μια μόνο φάση. Το φάσμα XRD του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , με πρόσμιξη χαλκού 10% mole απεικονίζεται στο Σχήμα 5.3. Όλα τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  στο εύρος συγκεντρώσεων  $0 \leq x \leq 0.1$  είναι στερεάς περοβσκιτικής δομής και μονής φάσης, ενώ τα δείγματα με ποσοστό Cu  $x \geq 0.15$  εμφανίζουν μικτές φάσεις περοβσκίτη και άλλων μη εξακριβωμένων φάσεων.



Σχήμα 5.2: Φάσμα XRD και υπολογισμένο προφίλ του  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$



Σχήμα 5.3: Φάσμα XRD και υπολογισμένο προφίλ του  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ .

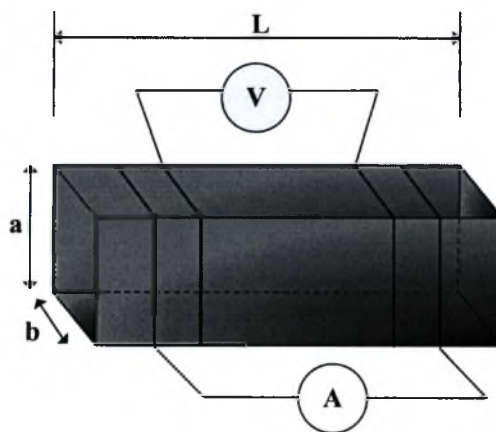
Με την παραπάνω τεχνική πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των πλεγματικών σταθερών και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας ( $223.4 \pm 0.7$ ) Å<sup>3</sup> παραμένει πρακτικά αμετάβλητος από τη σύσταση του M (M=Fe, Al, Cu). Η μεταβολή στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας αποτελεί συνήθως μέτρηση της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος που έχει πραγματοποιηθεί εξαιτίας της προσθήκης του υλικού πρόσμιξης. Αποτελεί, δηλαδή, μέτρηση της κακής προσαρμογής μεταξύ των ιόντων πρόσμιξης που εισάγονται (M) και των ιόντων του ξενιστή (Ti) [87]. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται σαφές ότι ο σήδηρος, ο χαλκός και το αργίλιο αποτελούν καλά υλικά πρόσμιξης για το οξείδιο CaTiO<sub>3</sub>.

**Πίνακας 5.1:** Πλεγματικές Παράμετροι των Στερεών Διαλυμάτων CaTi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, M = Al, Fe, Cu

Δείγμα	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
CaTiO <sub>3</sub>	5.379	7.641	5.441	223.63
CaTi <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	5.3927	5.4371	7.6483	224.25
CaTi <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	5.3922	5.4284	7.6559	224.096
CaTi <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	5.3921	5.4280	7.6561	224.08
CaTi <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	5.382	7.625	5.434	223.00
CaTi <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	5.385	7.619	5.427	222.66
CaTi <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	5.379	7.633	5.435	223.15

### 5.3. Διαδικασία Υπολογισμού Αγωγιμότητας

*Υπολογισμός Αγωγιμότητας:* Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας την μέθοδο των τεσσάρων ηλεκτροδίων σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου ( $0.21-10^{-17}$  atm) και θερμοκρασιών (από θερμοκρασία δωματίου έως 1273 K). Το Σχήμα 4.3 παρατίθεται για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας που ακολουθήθηκε. Καταρχήν, (όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4), στην επιφάνεια των δειγμάτων τοποθετήθηκαν δύο ζεύγη ηλεκτροδίων πλατίνας (Pt), τα οποία συνδέθηκαν με σύρματα πλατίνας. Το ένα ζεύγος χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή δυναμικού μέσω του ηλεκτροχημικού σταθμού (Amel Instruments Model 5000), ενώ το δεύτερο ζεύγος συνδέθηκε με ένα πολύμετρο για την καταγραφή του πραγματικού δυναμικού του δείγματος.

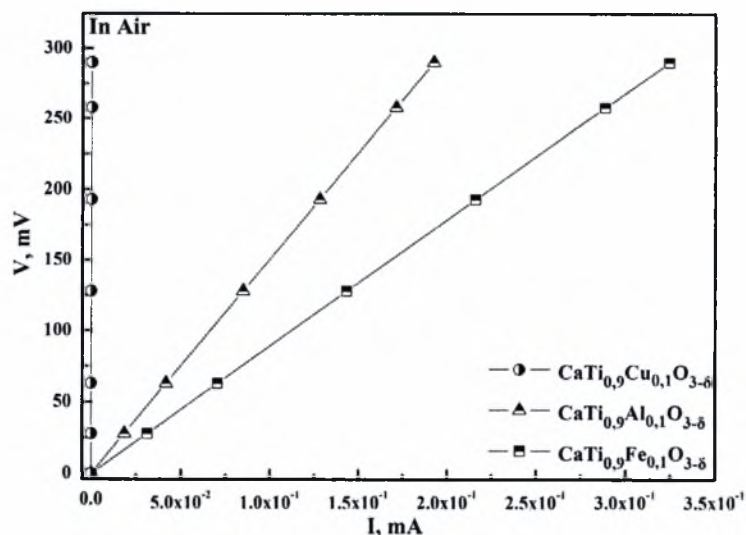


**Σχήμα 4.3:** Διαστάσεις δείγματος και συνδεσμολογία.

Για να γίνει κατανοητή η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε επιλέγεται ως παράδειγμα το δείγμα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  με ποσοστά πρόσμιξης  $x=0.1, 0.2, 0.5$ , και περιγράφεται βήμα προς βήμα η πειραματική διαδικασία. Το δείγμα συνδέθηκε με τα ηλεκτρόδια και τα σύρματα Pt, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, και χρησιμοποιήθηκε ένας κεραμικός σωλήνας από YSZ για τη στήριξή του. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε μέσα σε σωλήνα από χαλαζία (quartz) και εισάχθηκε μέσα στο φούρνο, μέσω του οποίου γινόταν η ρύθμιση της θερμοκρασίας. Η διαφορά δυναμικού του δείγματος που καταγραφόταν μέσω του πολυμέτρου ήταν μικρότερη σε σχέση με την εφαρμοζόμενη από τον ηλεκτροχημικό σταθμό εξαιτίας απωλειών (υπερτάσεων). Συγκεκριμένα τα δυναμικά που εφαρμόστηκαν ήταν 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mV, ενώ αυτά που καταγράφηκαν από το πολύμετρο ήταν 28, 63, 128, 193, 258 και 290 mV, αντίστοιχα. Σχεδιάζοντας το πραγματικό δυναμικό των δειγμάτων με το ρεύμα που διέρρεε το σύστημα προέκυψαν τα διαγράμματα V-I, από τα οποία υπολογιζόταν η αγωγιμότητα και στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε αυτήν.

Στο Σχήμα 5.4 παρατίθεται το διάγραμμα δυναμικού – ρεύματος των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ), σε ατμόσφαιρα αέρα στους  $900^\circ\text{C}$ . Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ρεύμα, και κατά συνέπεια τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα, υπό σταθερό δυναμικό, εμφανίζει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και ακολουθούν τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Συγκεκριμένα η μεγαλύτερη τιμή ρεύματος του  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  επιτυγχάνεται για δυναμικό 290 mV και έχει τιμή 0.32461 mA ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  είναι μόλις 0.19246 και  $1.16435 \cdot 10^{-4}$  mA, αντίστοιχα.





**Σχήμα 5.4:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) στους  $900^\circ\text{C}$ , σε περιβάλλον αέρα.

Από την κλίση των διαγραμμάτων V-I υπολογίστηκε η αγωγιμότητα των δειγμάτων, με την βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3:

$$\sigma = \frac{L}{ab} \frac{I}{V} \quad (5.1)$$

όπου  $\sigma$  είναι η αγωγιμότητα,  $L$  το μήκος,  $b$  το πλάτος και  $a$  το ύψος του δείγματος, ενώ  $I$ ,  $V$  το ρεύμα και το δυναμικό του δείγματος, αντίστοιχα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο λόγος των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων,  $L / a \cdot b$ , ισούται με 20. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί της αγωγιμότητας όλων των δειγμάτων και τα αποτελέσματα που εξήχθησαν παρουσιάζονται στην συνέχεια.

#### 5.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα

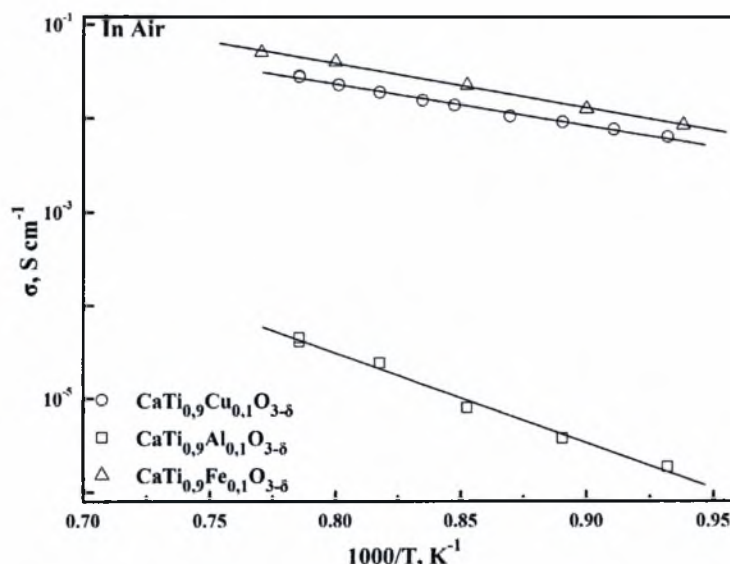
Εφόσον τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) εμφανίζουν μικτή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε ατμόσφαιρα αέρα, οι μετρήσεις της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν σε μερική πίεση οξυγόνου  $10^{-7}$  atm, περιβάλλον στο οποίο τα εν λόγω υλικά εμφανίζουν καθαρή ιοντική αγωγιμότητα. Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνεται με την θερμοκρασία, γεγονός που πιστοποιεί την ημι-αγώγιμη συμπεριφορά, σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius.

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.69)$$

Στο Σχήμα 5.5 παρατίθεται το διάγραμμα της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ). Υψηλότερη τιμή



αγωγιμότητας εμφανίζει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , του οποίου η αγωγιμότητα στους  $838^\circ\text{C}$  ισούται με  $12.589 \text{ mS cm}^{-1}$  και στους  $1025^\circ\text{C}$  φτάνει τα  $50.119 \text{ mS cm}^{-1}$ . Το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  από  $7.657 \text{ mS cm}^{-1}$  στους  $824^\circ\text{C}$  αυξάνεται στα  $28.12 \text{ mS cm}^{-1}$  στους  $1000^\circ\text{C}$ , ενώ το  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  από  $1.8659 \cdot 10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$  λαμβάνει την τιμή  $4.25598 \cdot 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$  με αύξηση της θερμοκρασίας από τους  $800^\circ\text{C}$  στους  $1000^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  εμφανίζει την μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ακτίνα των κατιόντων αυξάνεται με την αλληλουχία  $\text{Al}^{3+} - \text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  και συγκεκριμένα η τιμή της ακτίνας του  $\text{Fe}^{3+}$  βρίσκεται πλησιέστερα σε αυτή του  $\text{Ti}^{4+}$ . Επομένως το δείγμα με την πρόσμιξη Fe παρουσιάζει την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, καθώς είναι γνωστό ότι η ιοντική αγωγιμότητα εξαρτάται άμεσα από την ιοντική ακτίνα του υποκαταστάτη [80, 81] και μάλιστα όταν η ακτίνα του υποκαταστάτη (Fe) βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτήν του υποκαθισταμένου (Ti), τότε επιτυγχάνεται και η μέγιστη αγωγιμότητα [82].



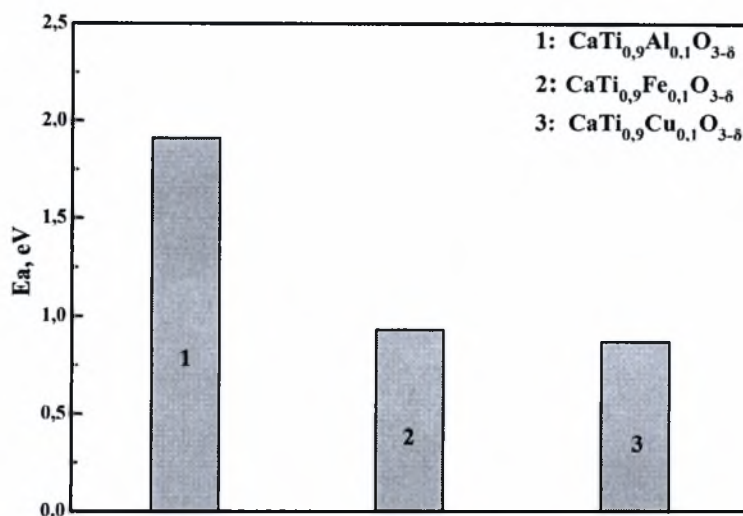
**Σχήμα 5.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ) σε περιβάλλον αέρα.

*Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης:* Στην συνέχεια υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) των δειγμάτων, με σκοπό να προσδιοριστεί η ταχύτητα των αντιδράσεων οξειδο-αναγωγής. Η  $E_a$  υπολογίστηκε από την κλίση των ευθειών της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, με τη χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius (2.47). Στον Πίνακα 5.2 μπορεί να παρατηρήσει κανείς τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ).

**Πίνακας 5.2:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ), σε περιβάλλον αέρα.

Δείγμα	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1.91113
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.93300
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.87038

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.6 την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης παρουσιάζει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και ακολουθούν το  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και το  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Είναι φανερό πως οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ευκολία στην περίπτωση του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , παρόλο που δεν είναι το συγκεκριμένο δείγμα που παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας.



**Σχήμα 5.6:** Ενέργεια Ενεργοποίησης για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) σε περιβάλλον αέρα.

### 5.5. Επίδραση της Μερικής Πίεσης του Οξυγόνου στην Αγωγιμότητα

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα που παρουσιάζουν την εξάρτηση της αγωγιμότητας από την μερική πίεση του οξυγόνου. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν δύο τρόποι να επηρεάσει κανείς την μερική πίεση του οξυγόνου: είτε αλλάζοντας την αέρια σύσταση τροφοδοτώντας αέρια μίγματα οξυγόνου/αζώτου (ή οξυγόνου/ηλίου) με διαφορετική συγκέντρωση οξυγόνου, είτε ηλεκτροχημικά με την βοήθεια μιας ηλεκτροχημικής αντλίας ιόντων οξυγόνου. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, η ηλεκτροχημική αντλία είναι μία συσκευή (Σχήμα 5.7) στην οποία διακρίνει κανείς δύο ηλεκτρόδια, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται μία ιοντικά αγωγή μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη. Στην αντλία αυτή με την βοήθεια μιας εξωτερικής πηγής ρεύματος (ηλεκτρικής ενέργειας – για παράδειγμα μια μπαταρία) επιβάλλεται ηλεκτρικό ρεύμα συγκεκριμένης έντασης το οποίο ισοδυναμεί σε

άντληση ιόντων οξυγόνου ίσης με  $I/2F$ , όπου  $I$  είναι το ρεύμα και  $F$  η σταθερά του Faraday. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.7, ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, π.χ. η κάθοδος, είναι εκτεθειμένο στον αέρα ή σε καθαρό οξυγόνο. Όταν, λοιπόν, επιβάλλεται μία σταθερή διαφορά δυναμικού ή ένα σταθερό ρεύμα από την άνοδο προς την κάθοδο πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, από τις οποίες παράγονται ιόντα (κατιόντα ή ανιόντα) τα οποία στη συνέχεια μετακινούνται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, που εκάστοτε χρησιμοποιείται (ιόντα  $O^{2-}$  όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων  $O^{2-}$  ή ιόντα  $H^+$  όταν πρόκειται για αγωγό ιόντων  $H^+$ ). Αυτό που ουσιαστικά συμβαίνει είναι ότι τροφοδοτείται η αντλία με ρεύμα μέσω του εξωτερικού κυκλώματος (μπαταρία) και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (κάθοδος) που είναι εκτεθειμένο στον αέρα ή στο καθαρό οξυγόνο πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, ως εξής:

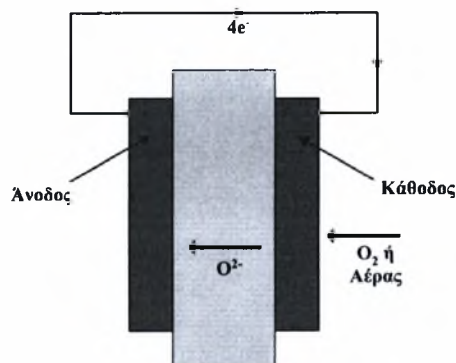


Τα ιόντα του οξυγόνου περνούν μέσω της μεμβράνης στην άνοδο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.7, όπου λαμβάνει χώρα η παρακάτω ημιαντίδραση:



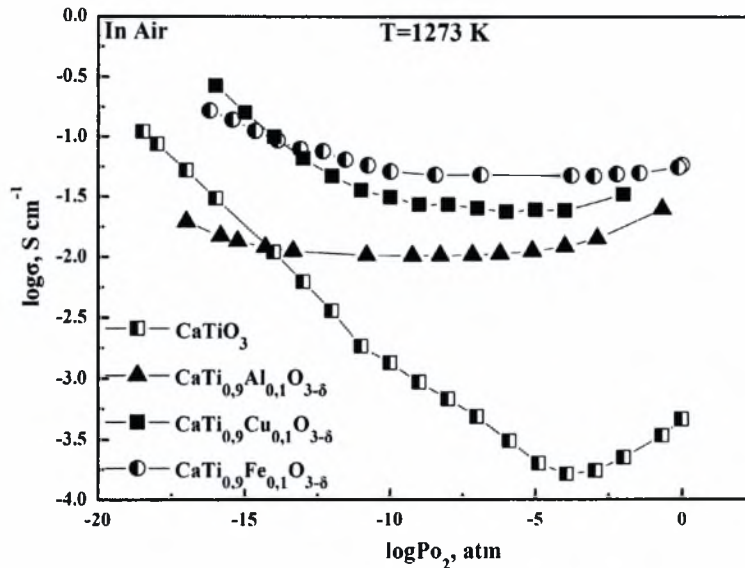
Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την ημιαντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο περνούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία. Η λειτουργία του αισθητήρα οξυγόνου (oxygen sensor), ο οποίος βρίσκεται κοντά στο εξεταζόμενο δείγμα είναι ο υπολογισμός της διαφοράς συγκέντρωσης του οξυγόνου μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της ηλεκτροχημικής αντλίας. Στη συνέχεια με την χρήση της εξίσωσης του Nernst (5.4) μπορεί κανείς να υπολογίσει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[x]}{[0.21]} \quad (5.4)$$



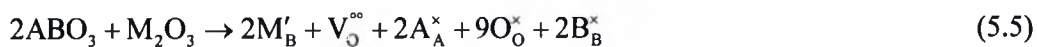
Σχήμα 5.7: Ηλεκτροχημική Αντλία Οξυγόνου.

Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την μερική πίεση του οξυγόνου για τα διαλύματα  $\text{CaTi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ) απεικονίζεται στο Σχήμα 5.8. Την μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζει το  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και ακολουθούν τα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  και  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Επίσης παρατηρείται ότι στο μη νοθευμένο (un-doped) δείγμα η αγωγιμότητες τύπου  $-p$  και  $-n$  εκτείνονται σε πολύ μεγάλο εύρος και η ιοντική αγωγιμότητα δεν είναι σταθερή. Στην περίπτωση που νοθεύουμε το αρχικό δείγμα με Fe, Al και Cu παρατηρείται ότι αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα, ενώ η αγωγιμότητες τύπου  $-p$  και  $-n$  περιορίζονται σε πολύ υψηλές και πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, αντίστοιχα.



**Σχήμα 5.8:** Αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου σε περιβάλλον αέρα.

Γενικά, η υποκατάσταση του μετάλλου B ενός περοβσκιτικού οξειδίου  $\text{ABO}_3$  από ένα κατιόν χαμηλότερου σθένους, M, οδηγεί στον σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) [83, 84]. Η εξίσωση σχηματισμού των αταξιών σύμφωνα με τους συμβολισμούς των Kroger–Vink είναι η παρακάτω [85]:



Η εξίσωση της ηλεκτρικής-ουδετερότητας είναι:

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = [\text{M}'_\text{B}] \quad (5.6)$$

Στην περιοχή της υψηλής μερικής πίεσης του οξυγόνου (βλ. Κεφάλαιο 2), επικρατεί η αγωγιμότητα  $p$ -τύπου, όπου φορέας του φορτίου είναι οι ηλεκτρονιακές οπές ( $\text{h}^\bullet$ ):



Η σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης (5.7) είναι:

$$K_1 = \frac{p^2}{[V_o^{\infty}] p_{O_2}^{1/2}} \quad (5.8)$$

Η συγκέντρωση των οπών στο ντοπαρισμένο οξείδιο  $AB_{1-x}M_xO_3$  εξαρτάται από την πίεση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$p = K_1^{1/2} 0.5^{1/2} [M'_B]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (5.9)$$

Εφόσον, η αγωγιμότητα λόγω της κίνησης των ηλεκτρονιακών οπών είναι ανάλογη της συγκέντρωσης τους και η συγκέντρωση είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του οξυγόνου (5.10) προκύπτει ότι:

$$\sigma_p \sim p_{O_2}^{1/4} \quad (5.10)$$

Αντίθετα στην περιοχή της χαμηλής μερικής πίεσης του οξυγόνου, επικρατεί η αγωγιμότητα n-τύπου, όπου φορείς του φορτίου είναι τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ). Οι κενές θέσεις οξυγόνου βρίσκονται σε ισορροπία με τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο της αέριας φάσης:



Η σταθερά της εξίσωσης είναι:

$$K_2 = \frac{n^2 [V_O^{\infty}] p_{O_2}^{1/2}}{[O_O^*]} \quad (5.12)$$

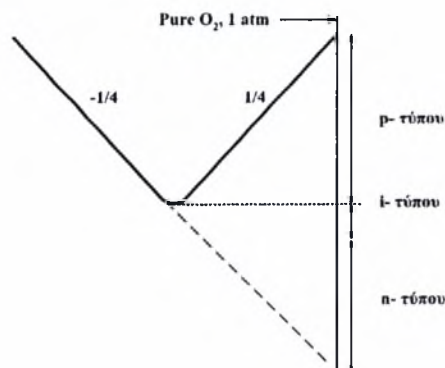
Επομένως από τις εξισώσεις (5.11) και (5.12) παίρνουμε:

$$n = K_2^{-1/2} 0.5^{-1/2} [M'_B]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (5.13)$$

Εφόσον η αγωγιμότητα λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων είναι ανάλογη της συγκέντρωσης τους και αυτή είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του οξυγόνου προκύπτει ότι:

$$\sigma_n \sim p_{O_2}^{-1/4} \quad (5.14)$$

Το παραπάνω μοντέλο μπορεί να περιγραφεί σχηματικά ως εξής:



**Σχήμα 5.9:** Σχηματική απεικόνιση όπου ο όρος  $\sigma_i$  απεικονίζει την ιοντική αγωγιμότητα – ανεξάρτητη του  $P_{O_2}$  και τα  $\sigma_n$  και  $\sigma_p$  τις ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες τύπου -n και -p, αντίστοιχα, εκτεθειμένες σε περιβάλλον μερικής πίεσης οξυγόνου 1 atm [90].



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.8, η εξάρτηση της αγωγιμότητας του δείγματος  $\text{CaTiO}_3$  από την μερική πίεση του οξυγόνου μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές: i) στην περιοχή της ενδιάμεσης μερικής πίεσης του οξυγόνου ( $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 10^{-11}$  atm), όπου η αγωγιμότητα του είναι ανάλογη με το  $p_{\text{O}_2}^{1/6}$  και ii) στην περιοχή χαμηλής μερικής πίεσης ( $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}$  atm), όπου η αγωγιμότητα αυξάνεται ανάλογα με το  $\sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ . Η διαδικασία του σχηματισμού των αταξιών σε ενδιάμεσες μερικές πιέσεις οξυγόνου σε ένα πλέγμα  $\text{CaTiO}_3$  είναι η ακόλουθη:



Η σταθερά της εξίσωσης είναι:

$$K = \frac{[\text{O}_i^{\bullet}] p^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5.16)$$

Η εξίσωση της ηλεκτρο-ουδετερότητας είναι:

$$[\text{O}_i^{\bullet}] = 1/2p \quad (5.17)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (5.17) στην (5.16) προκύπτει η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης των αταξιών και της μερικής πίεσης του οξυγόνου:

$$p \sim P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (5.18)$$

Επομένως, εάν η κινητικότητα των φορέων φορτίου δεν εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους, τόσο η ιοντική όσο και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του  $\text{CaTiO}_3$  αυξάνονται ανάλογα, σε οξειδωτικό περιβάλλον. Σε χαμηλές μερικές πιέσεις, σχηματίζονται κενές θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα του  $\text{CaTiO}_3$  και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την εξίσωση (5.11). Χρησιμοποιώντας την εξίσωση της ηλεκτρικής-ουδετερότητας  $n = 2[V^{\bullet\bullet}\text{O}]$  έχουμε:

$$[V^{\bullet\bullet}\text{O}] \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6} \Rightarrow n \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (5.19)$$

Οπότε, ιοντική (εξαιτίας της κίνησης των ιόντων οξυγόνου) και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (εξαιτίας της κίνησης των ηλεκτρονίων) είναι ανάλογες. Η μεταβολή της κλίσης της εξαρτημένης καμπύλης του  $\log\sigma$  από το  $\log P$ , για το δείγμα  $\text{CaTiO}_3$ , από 1/6 σε 1/4 που παρατηρείται στις  $10^{-11}$  atm, μπορεί να προκληθεί από τον εντοπισμό ελεύθερων ηλεκτρονίων στα  $\text{Ti}^{4+}$  ιόντα και τον σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων αταξιών, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση, της οποίας η σταθερά δίνεται στην συνέχεια (5.21):



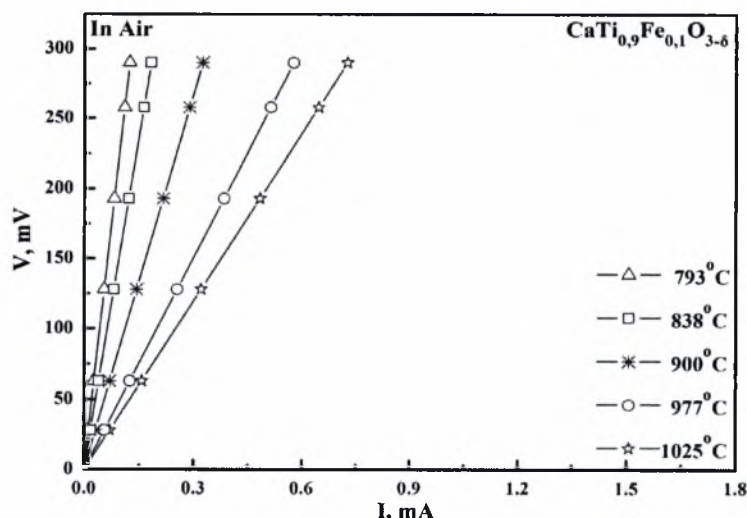
$$K = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] n P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{Ti}_{\text{Ti}}']}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (5.21)$$

Στη συνέχεια, υποκαθιστώντας τα τετρασθενή κατιόντα  $Ti^{4+}$  με τρισθενή κατιόντα  $M^{3+}$  στο κρυσταλλικό πλέγμα του περοβσκίτη  $CaTiO_3$ , σχηματίζονται κενές θέσεις οξυγόνου, των οποίων η συγκέντρωση είναι ίση με αυτή των αταξιών. Σε αυτήν την περίπτωση, η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου μεταβάλλεται ανεπαίσθητα με την μεταβολή της πίεσης και επομένως μπορεί να υποθεθεί ότι ο όρος  $(V_{O}^{**})$  παραμένει σταθερός, με αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα ( $\sigma_i$ ) να παραμένει σταθερή σε ένα συγκεκριμένο εύρος της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Συγκεκριμένα, με την υποκατάσταση των κατιόντων  $Ti^{4+}$  με  $Fe^{3+}$  στο πλέγμα του περοβσκίτη, σχηματίζονται κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου, των οποίων η συγκέντρωση είναι ίση με αυτήν των ιόντων των αταξιών. Έτσι, η μεταβολή της συγκέντρωσης των κενών θέσεων του οξυγόνου είναι αμελητέα, ο όρος  $(V_{O}^{**})$  είναι περίπου σταθερός, και επομένως η  $\sigma_i$  είναι σταθερή σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων του οξυγόνου. Σε αυτήν την περίπτωση, ισχύει:

$$n \sim P_{O_2}^{-1/4} \quad (5.22)$$

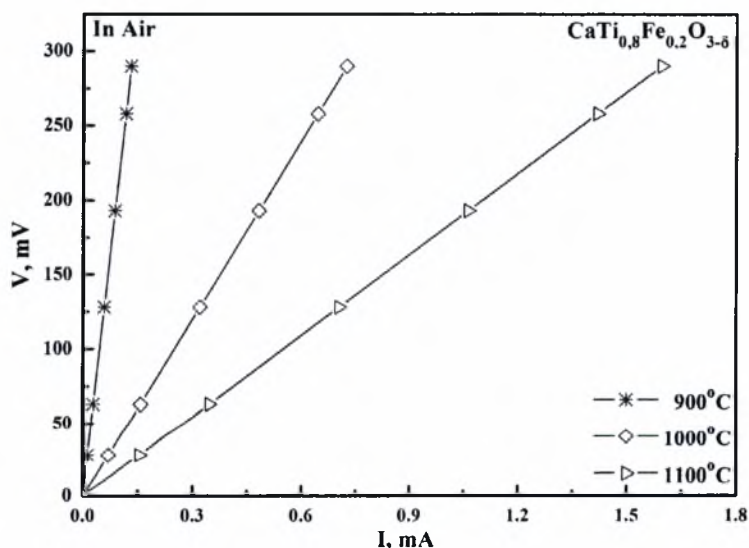
#### 5.6. Νόθευση των Δειγμάτων $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ με διάφορα ποσοστά Fe ( $x=0.1, 0.2, 0.5$ )

*Υπολογισμός Αγωγιμότητας:* Η υψηλότερη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας στα προηγούμενα πειράματα παρατηρήθηκε για το σύστημα των δειγμάτων  $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  κατά την προσθήκη πρόσμιξης σιδήρου (Fe). Για το λόγο αυτό στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αγωγιμότητας μεταβάλλοντας το ποσοστό του σιδήρου στο σύστημα  $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ . Ακολουθώντας την διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως (βλ. § 5.3) μετρήθηκε το δυναμικό και το ρεύμα των δειγμάτων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην συνέχεια. Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζεται το διάγραμμα δυναμικού-ρεύματος του δείγματος  $CaTi_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$  για ένα εύρος θερμοκρασιών από 793°C έως 1025°C. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, για σταθερό δυναμικό, αυξάνεται και το ρεύμα του δείγματος. Συγκεκριμένα η υψηλότερη τιμή ρεύματος επιτυγχάνεται στους 1025°C, για δυναμικό 290 mV και έχει τιμή 0.72674 mA, ενώ για το ίδιο δυναμικό στους 793°C το ρεύμα είναι μόλις 0.12325 mA.



**Σχήμα 5.10:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα.

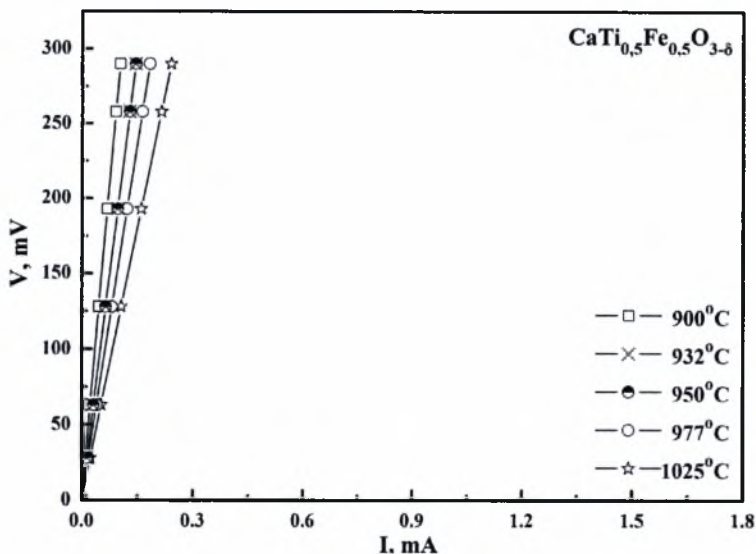
Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζεται το διάγραμμα δυναμικού ρεύματος για το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  στο θερμοκρασιακό εύρος από 900°C έως 1100°C. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι, όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση του ρεύματος και συγκεκριμένα η τιμή του ρεύματος από 0.1305 mA στους 900°C λαμβάνει την τιμή 1.595 mA στους 1100°C.



**Σχήμα 5.11:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα.

Τέλος, στο Σχήμα 5.12 παρατίθενται οι καμπύλες δυναμικού σε συνάρτηση με το ρεύμα που διαρρέει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  σε θερμοκρασίες 900°C, 932°C, 950°C, 977°C και 1025°C. Είναι εμφανές ότι οι καμπύλες V-I παρουσιάζουν την ίδια εξάρτηση με τη

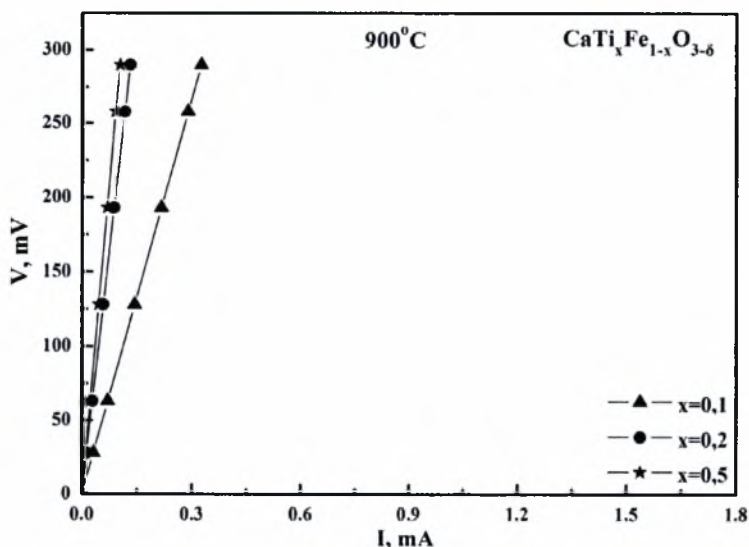
θερμοκρασία, όπως και στα προηγούμενα δείγματα και συγκεκριμένα το ρεύμα από 0.103 mA στους 900°C φτάνει τα 0.2407 mA στους 1025°C.



**Σχήμα 5.12:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  για διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον αέρα.

Στο Σχήμα 5.13 απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα δυναμικού–ρεύματος των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  για ποσοστά πρόσμιξης του σιδήρου  $x=0.1$ , 0.2 και 0.5 στους 900°C. Είναι φανερό ότι η αύξηση του ποσοστού της υποκατάστασης του τιτανίου από τον σίδηρο επιφέρει μείωση του ρεύματος, σε σταθερή τιμή δυναμικού. Συγκεκριμένα, για δυναμικό 290 mV το ρεύμα που διαρρέει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  είναι μόλις 0.103 mA, ενώ οι αντίστοιχες των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  και  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  είναι 0.1305 mA και 0.3548 mA, αντίστοιχα.

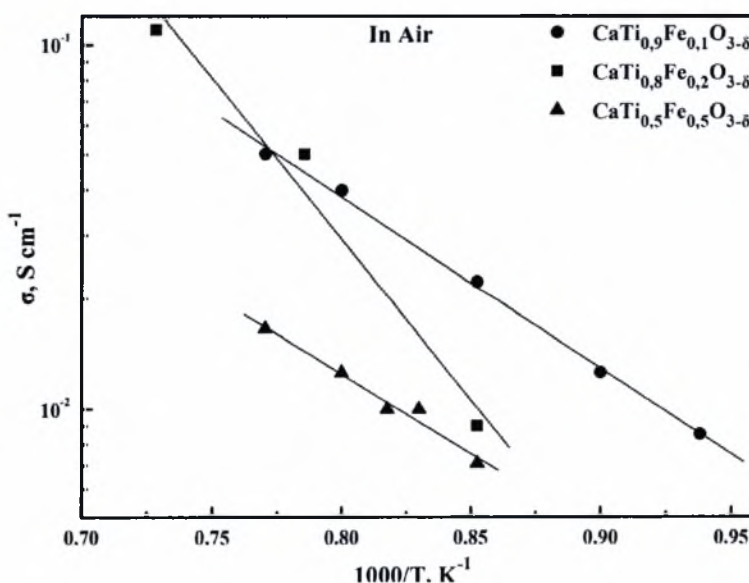
Γνωρίζοντας, επίσης, ότι από την κλίση των διαγραμμάτων δυναμικού– ρεύματος υπολογίζεται η αντίσταση του αγωγού ( $1^{\text{ος}}$  νόμος του Ohm), προκύπτει ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό πρόσμιξης του σιδήρου τόσο αυξάνεται και η αντίσταση που εμφανίζει το δείγμα. Την μεγαλύτερη αντίσταση την παρουσιάζει το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  και επομένως εμφανίζει και την μικρότερη τιμή της αγωγιμότητας, καθώς αντίσταση και αγωγιμότητα είναι μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα ( $2^{\text{ος}}$  νόμος του Ohm).



**Σχήμα 5.13:** Επίδραση του ποσοστού,  $x$ , στα διαγράμματα  $V$ - $I$  των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  για διάφορα ποσοστά  $\text{Fe}$  στους  $900^\circ\text{C}$ .

### 5.7. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα

Στο Σχήμα 5.14 απεικονίζεται το διάγραμμα της εξάρτησης της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  και  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ . Είναι εμφανές ότι το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , το οποίο περιέχει το μικρότερο ποσοστό  $\text{Fe}$  (10% mole) εμφανίζει την υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, στους  $900^\circ\text{C}$  η αγωγιμότητα του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  είναι  $22.4 \text{ mS cm}^{-1}$ , ενώ των δειγμάτων με  $x=0.2$  και  $x=0.5$  είναι  $9.0 \text{ mS cm}^{-1}$  και  $7.08 \text{ mS cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 5.14:** Αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



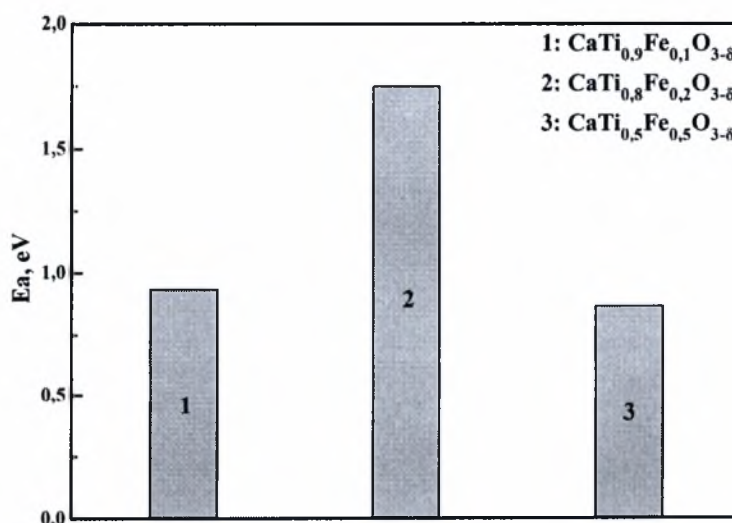
Η απότομη μείωση της αγωγιμότητας του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  οφείλεται, πιθανώς, στη δημιουργία συμπλόκων από κενές θέσεις οξυγόνου.

**Ενέργεια Ενεργοποίησης:** Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των διαγραμμάτων της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  με ποσοστά πρόσμιξης  $x=0.1$ ,  $0.2$  και  $0.3$ .

**Πίνακας 5.3:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , σε περιβάλλον αέρα.

Δείγμα	$E_a$ , eV
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.93300
$\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1.75022
$\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.86552

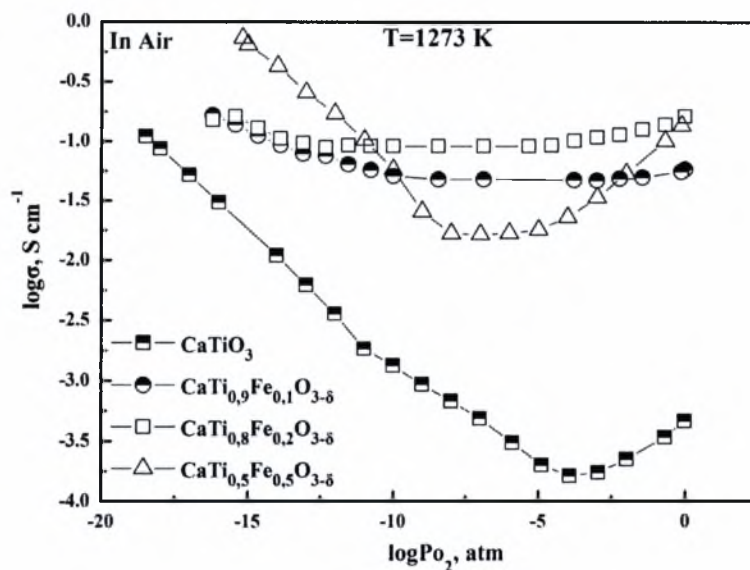
Είναι φανερό (Σχήμα 5.15) πως οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ευχέρεια στην περίπτωση του δείγματος  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  που έχει ενέργεια ενεργοποίησης ίση με  $0.87$  eV, παρόλο που το συγκεκριμένο δείγμα δεν είναι αυτό το οποίο εμφανίζει και την υψηλότερη αγωγιμότητα. Αντίθετα, το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  εμφανίζει τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης, ίση με  $1.75$  eV, με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής να πραγματοποιούνται πιο δύσκολα.



**Σχήμα 5.15:** Ενέργεια Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

### 5.8. Επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα

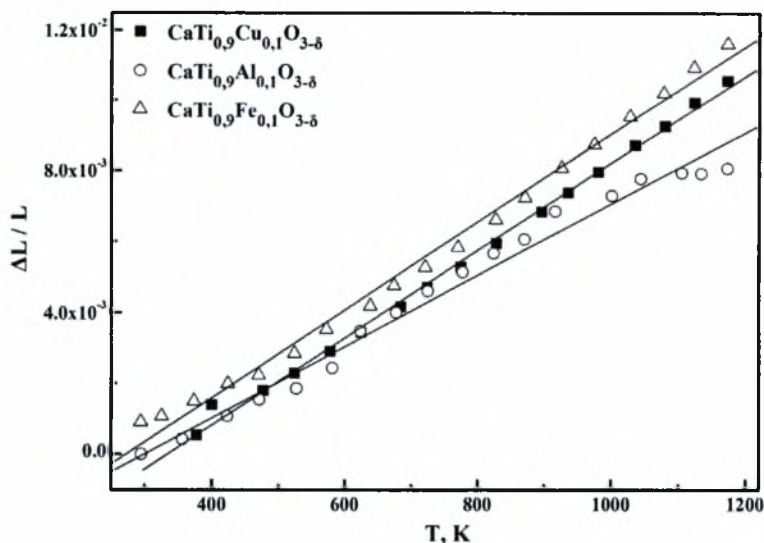
Στην συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) στους  $1000^\circ\text{C}$  (Σχήμα 5.16). Η προσθήκη πρόσμιξης σιδήρου στο καθαρό  $\text{CaTiO}_3$  αυξάνει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα των ντοπαρισμένων δειγμάτων, η οποία διατηρείται σταθερή σε μεγαλύτερο εύρος μερικών πιέσεων του οξυγόνου. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού του Fe μειώνει την σταθερότητα της αγωγιμότητας σε σχέση με τις μερικές πιέσεις.



**Σχήμα 5.16:** Αγωγιμότητα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου.

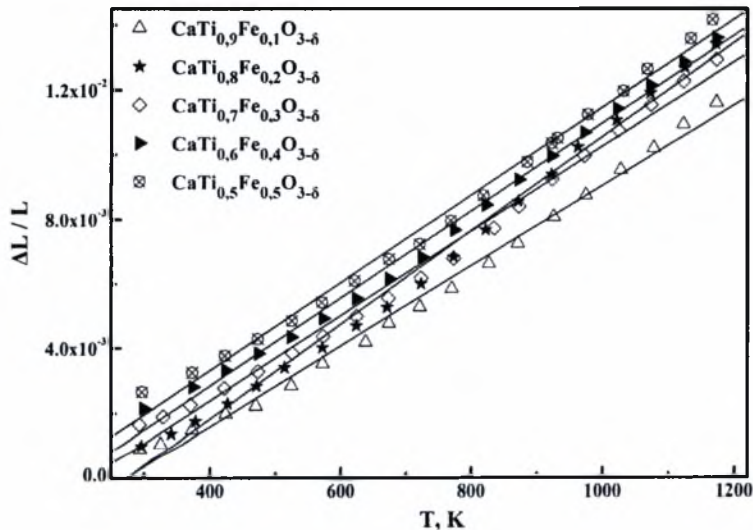
Η μελέτη της εξάρτησης των συγκεκριμένων υλικών από την μεταβολή της θερμοκρασίας κρίνεται αναγκαία, καθώς τα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτροχημικές συσκευές και η συμβατότητά τους με τα υπόλοιπα υλικά του ηλεκτροχημικού συστήματος παίζει καθοριστικό ρόλο.

*Υπολογισμός Θερμικής Διαστολής:* Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτηση της γραμμικής διαστολής των δειγμάτων από τη θερμοκρασία, σε περιβάλλον αέρα. Η θερμική διαστολή υπολογίστηκε κατά την διάρκεια θέρμανσης των δειγμάτων από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους  $1173\text{ K}$ , με την χρήση ενός διασταλομέτρου τύπου AF -1. Ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης ήταν  $200\text{ K h}^{-1}$ .



**Σχήμα 5.17:** Γραμμική Διαστολή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ).

Συγκεκριμένα στο Σχήμα 5.17 απεικονίζεται η εξάρτηση της σχετικά γραμμικής αύξησης του μεγέθους των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}$ ), ενώ στο Σχήμα 5.18 φαίνονται οι καμπύλες για το σύστημα των δειγμάτων  $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ , με ποσοστά πρόσμιξης σιδήρου  $x = 0.1-0.5$ .



**Σχήμα 5.18:** Γραμμική Διαστολή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία των δειγμάτων  $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1-0.5$ ).

Οι συντελεστές θερμικής διαστολής,  $\alpha$ , υπολογίστηκαν σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [72, 91]

$$\sqrt[3]{\alpha_P} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (5.23)$$

όπου  $L_0$  είναι το μήκος του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) και  $L$  είναι η αλλαγή του μήκους του δείγματος κατά την θέρμανσή του σε θερμοκρασία  $T$ . Οι συντελεστές θερμικής διαστολής που υπολογίστηκαν από την κλίση των γραμμικών τμημάτων των Σχημάτων 5.17 και 5.18, για τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Fe, Al, Cu}$ ) και  $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  με  $x=0.1-0.5$ , παρατίθενται στον Πίνακα 5.4.

**Πίνακας 5.4:** Θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Fe, Al, Cu}$ ).

Δείγμα	Σύσταση, $x$	Θερμοκρασιακά Διαστήματα $T$ , K	$\alpha$ , $10^6 \text{ K}^{-1}$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.1</b>	293-770	$14.5 \pm 0.083$
$\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.1	770-1273	$10.6 \pm 0.330$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.2</b>	293-770	$16.4 \pm 0.270$
$\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.2	770-1273	$11.7 \pm 0.370$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.3</b>	293-770	$15.4 \pm 0.190$
$\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.3	770-1273	$10.5 \pm 0.200$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.4</b>	293-770	$14.6 \pm 0.053$
$\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.4	770-1273	$11.2 \pm 0.370$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.5</b>	293-770	$15.5 \pm 0.130$
$\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.5	770-1273	$11.1 \pm 0.320$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.1</b>	293-570	$4.80 \pm 0.680$
$\text{CaTi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.1	570-800	$10.6 \pm 0.220$
$\text{CaTi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$	0.1	800-1273	$8.50 \pm 0.290$
<b><math>\text{CaTi}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>0.1</b>	293-1273	$10.0 \pm 0.095$

## 5.9 Συμπεράσματα για τα δείγματα $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $M = \text{Fe, Al, Cu}$ )

Στο πρώτο μέρος του συγκεκριμένου κεφαλαίου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις για το δείγμα περοβσκιτικής δομής  $\text{CaTiO}_3$ , στο οποίο έγιναν προσμίξεις των μετάλλων Fe, Cu, Al και προέκυψαν τα δείγματα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , όπου  $M = \text{Fe, Cu, Al}$ . Αφού πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής τους και οι μετρήσεις των πλεγματικών τους σταθερών και του όγκου των μοναδιαίων κυψελίδων με την μέθοδο του XRD, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητά τους. Το δείγμα  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  παρουσίασε τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, και συγκεκριμένα για τους  $900^\circ\text{C}$  η τιμή της αγωγιμότητας ήταν  $22.387 \text{ mS cm}^{-1}$ , ενώ οι αντίστοιχες για τα Al και Cu ήταν  $0.00803$  και  $15.797 \text{ mS cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Όλα τα δείγματα συμπεριφέρονται ως μικτοί αγωγοί, με διαφορετικούς φορείς φορτίου, ανάλογα με την περιοχή της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από αγωγιμότητα τύπου  $-p$  σε περιοχές υψηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου, ιοντική σε ενδιάμεσες και τύπου  $-n$  σε περιοχές χαμηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου. Στην συνέχεια, δοκιμάστηκαν διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης Fe ( $x = 10\%, 20\%, 50\% \text{ mole}$ ) για να

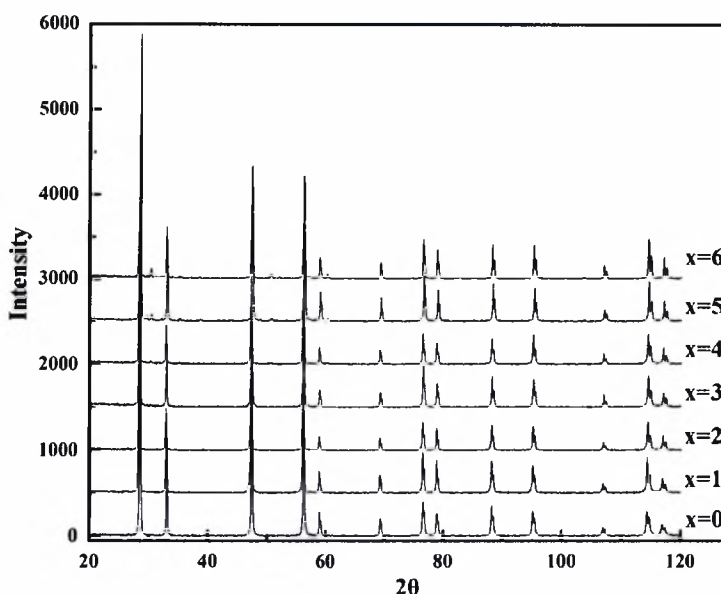
μελετηθεί η επίδραση του ποσοστού στην αγωγιμότητα. Βρέθηκε, ότι και σε αυτήν την περίπτωση καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δείγμα με ποσοστό πρόσμιξης  $x = 10\%$  mole, με αποτέλεσμα να θεωρείται η καλύτερη επιλογή για χρήση ως ηλεκτρολύτης σε ηλεκτροχημικό αναμορφωτή παραγωγής υδρογόνου.

## Δεύτερο Μέρος

### Σύνθεση και Ηλεκτροφυσικές Ιδιότητες των διαλυμάτων Στερεάς Κατάστασης $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , $x=0.00-0.06$ .

#### 5.9. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των δειγμάτων $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$

*Περίθλαση Ακτίνων -X:* Μέσω της ανάλυσης XRD (Σχήμα 5.19) πιστοποιήθηκε η ύπαρξη μιας ομογενούς φάσης με δομή τύπου φθορίτη στα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  με ποσοστά πρόσμιξης στο εύρος  $0 \leq x \leq 0.03$ . Σε ποσοστά τιτάνιας μεγαλύτερα από 3 mol% εμφανίστηκε μια επιπλέον φάση, η οποία παρουσίασε μια μικρή κορυφή  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (pyrochlore structure -  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ).



Σχήμα 5.19: Φάσμα XRD του δείγματος  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  ( $x=0-0.06$ ).

Στον Πίνακα 5.5 παρατίθενται οι πλεγματικές παράμετροι, η θεωρητική πυκνότητα του συστήματος  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  με διαφορετικά ποσοστά  $\text{TiO}_2$  ( $x=0-0.06$ ), και η σχετική πυκνότητα των δειγμάτων, τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν για 3 h στις θερμοκρασίες που φαίνονται. Η προσθήκη  $\text{TiO}_2$  στο κρυσταλλικό πλέγμα του καθαρού  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  οδηγεί σε μείωση των πλεγματικών παραμέτρων, καθώς η ιοντική ακτίνα του



Ti<sup>4+</sup> είναι μικρότερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες της Gd<sup>3+</sup> και της Ce<sup>4+</sup> (0.74, 1.063 και 0.97 Å, αντίστοιχα).

**Πίνακας 5.5:** Πλεγματικές Παράμετροι, θεωρητική και σχετική πυκνότητα των (1-x) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + xTiO<sub>2</sub>.

x	T <sub>πυροσυσσ.</sub> , °C		Πλεγματικές Παράμετροι ±0.0004, Å	Θεωρητική Πυκνότητα, g / cm <sup>3</sup>	Σχετική Πυκνότητα, % της Θεωρητικής	
0,00	1520	1700	5,4227	7,2444	75	93
0,01	1520	1600	5,4226	7,1950	78	93
0,02	1520	1550	5,4187	7,1552	92	95
0,03	1520		5,4170	7,1093	93	
0,04	1520		5,4180	7,0527	95	
0,05	1520		5,4149	7,0121	94	
0,06	1520		5,4165	6,9575	94	

Η θεωρητική πυκνότητα των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\rho_{\text{theor}} = \frac{M}{N_a V} \quad (5.24)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος του δείγματος, N<sub>a</sub>, ο αριθμός Avogadro (6.022·10<sup>23</sup>) και V ο όγκος (cm<sup>3</sup>). Η πυκνότητα του δείγματος δίνεται από την σχέση:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.25)$$

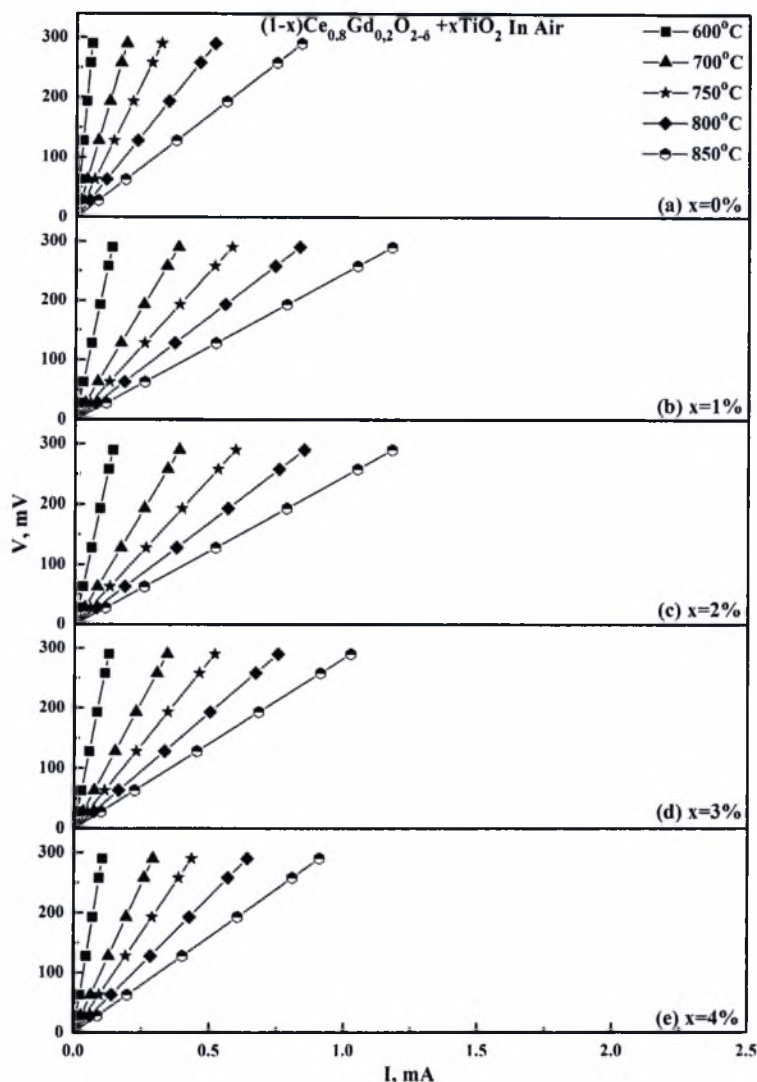
όπου m η μάζα και V ο όγκος του δείγματος. Τέλος, η σχετική πυκνότητα προκύπτει από τις εξισώσεις (5.24), (5.25) και είναι:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theor}}} \quad (5.26)$$

Είναι εμφανές ότι η αύξηση του ποσοστού της τιτάνιας επέφερε αύξηση της σχετικής πυκνότητας των δειγμάτων που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1520°C. Η υψηλότερη τιμή ήταν ίση με 95% και παρατηρήθηκε για ποσοστό νόθευσης 4 mol% TiO<sub>2</sub>. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου να αποφευχθεί η επίδραση της πυκνότητας των δειγμάτων στις μετρήσεις της αγωγιμότητας, τα δείγματα με σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα (93-95% της θεωρητικής) παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (1520–1700°C).

### 5.10. Διαδικασία Υπολογισμού Αγωγιμότητας

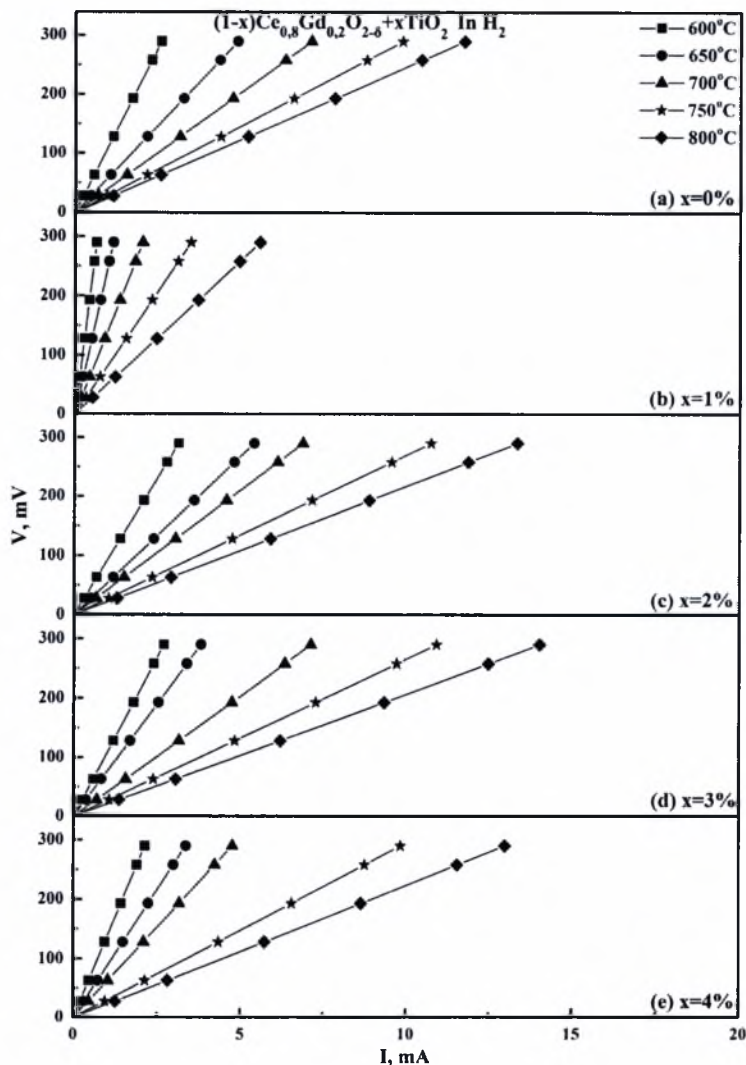
*Υπολογισμός Αγωγιμότητας:* Στο Σχήμα 5.20 απεικονίζεται το διάγραμμα δυναμικού ρεύματος (V-I) σε περιβάλλον αέρα για τα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  όπου  $x=0-0.04$  στο θερμοκρασιακό εύρος  $600^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$  ( $600, 700, 750, 800$  και  $850^\circ\text{C}$ ).



**Σχήμα 5.20:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου  $x=0-0.04$ , σε περιβάλλον αέρα.

Παρατηρείται, αρχικά, ότι για όλα τα ποσοστά νόθευσης, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στην τιμή του ρεύματος των δειγμάτων. Για δυναμικό 290 mV, το οποίο είναι το μεγαλύτερο δυναμικό που καταγράφηκε, η τιμή του ρεύματος στο καθαρό δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  είναι 0.05683 mA στους  $600^\circ\text{C}$  και αυξάνεται στα 0.83306 mA στους  $850^\circ\text{C}$  (Σχήμα 5.20a). Κατά την προσθήκη πρόσμιξης 1 mol%  $\text{TiO}_2$  το ρεύμα από 0.1333 mA στους  $600^\circ\text{C}$  φτάνει στα 1.117465 mA στους  $850^\circ\text{C}$ , ενώ για 2 mol% από 0.13884 mA φτάνει στα 1.17798 mA αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους  $600^\circ\text{C}$  στους  $850^\circ\text{C}$ ,

αντίστοιχα. Τέλος αυξάνοντας το ποσοστό της πρόσμιξης έως το 4 mol% οι τιμές που λαμβάνει το ρεύμα είναι 0.29076 mA και 0.90911 mA στους 600°C και 850°C, αντίστοιχα (Σχήμα 5.20ε).

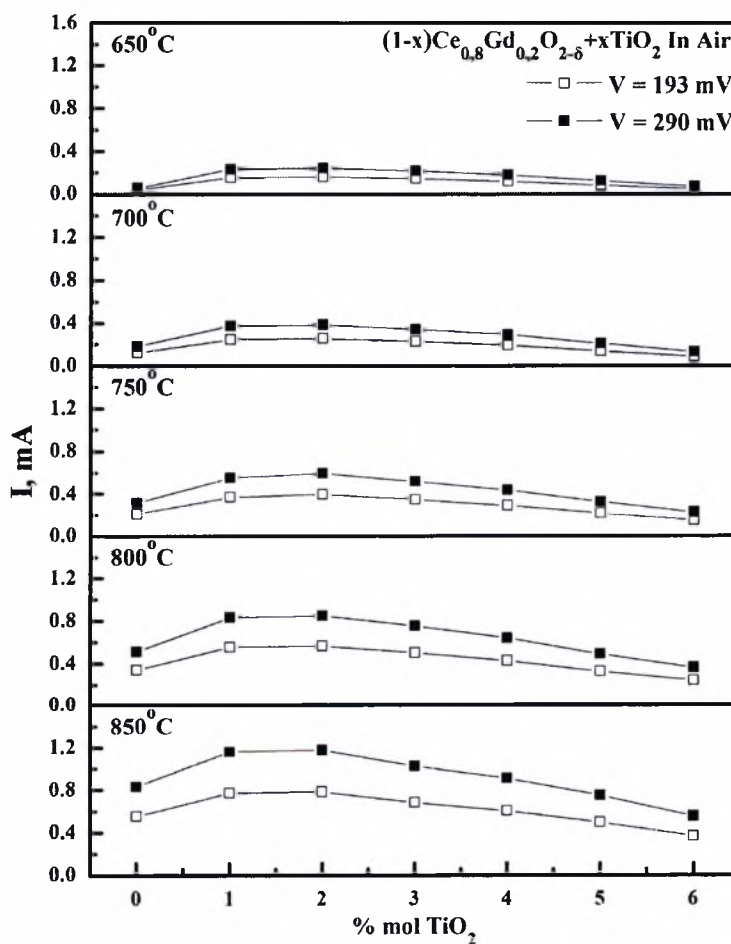


**Σχήμα 5.21:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα V-I των δειγμάτων  $(1-x) \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου  $x=0-0.04$ , σε περιβάλλον  $\text{H}_2$ .

Στο Σχήμα 5.21 απεικονίζεται το διάγραμμα V-I σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  για το σύστημα των δειγμάτων  $(1-x) \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου  $x=0-0.04$  για θερμοκρασίες από 600°C έως 800°C. Παρατηρείται ότι, όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στην τιμή του ρεύματος σε όλα τα δείγματα. Η τιμή του ρεύματος στο καθαρό δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  είναι 2.56465 mA στους 600°C και αυξάνεται στα 11.72543 mA στους 800°C. Κατά την προσθήκη πρόσμιξης 1 mol%  $\text{TiO}_2$  το ρεύμα από 0.63768 mA στους 600°C φτάνει στα 5.5447 mA στους 800°C, ενώ για 2 mol% από 3.11372 mA φτάνει στα 13.34439 mA, αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 600°C στους 800°C,

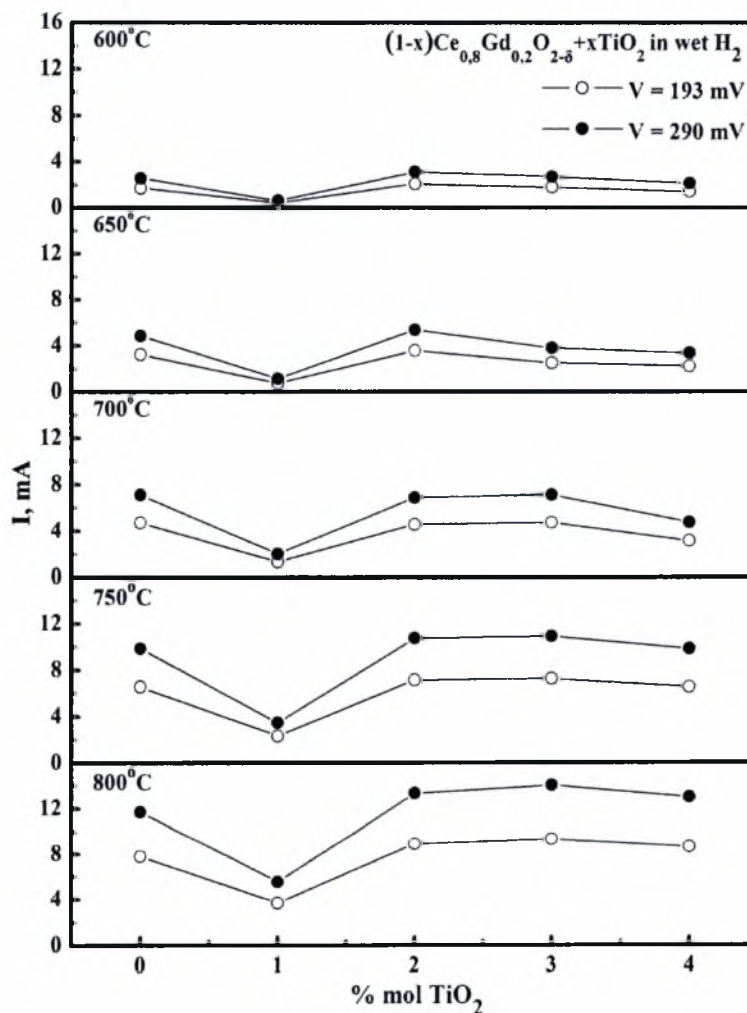
αντίστοιχα. Το δείγμα  $0.07\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+0.03\text{TiO}_2$  εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή ρεύματος η οποία είναι ίση με 14.03293 mA στους 800°C. Τέλος, αυξάνοντας το ποσοστό της πρόσμιξης στα 4 mol% οι τιμές που λαμβάνει το ρεύμα είναι 2.13289 mA και 12.99119 mA στους 600°C και 800°C, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.22 φαίνεται η επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης,  $x$ , ( $x = 0\%-6\%$  mole  $\text{TiO}_2$ ) της τιτάνιας στο ρεύμα του συστήματος των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$  σε περιβάλλον αέρα στο θερμοκρασιακό διάστημα από 650°C μέχρι 850°C. Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη τιμή ρεύματος παρουσιάζει το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+0.02\text{TiO}_2$  και χαμηλότερη το  $0.94\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+0.06\text{TiO}_2$ . Συγκεκριμένα στους 650°C, η τιμή του ρεύματος και για ποσοστό νόθευσης 2 mol% είναι 0.24163 mA και φτάνει στα 1.1798 mA στους 850°C. Για ποσοστό νόθευσης 6 mol% η τιμή ρεύματος είναι μόλις 0.06953 mA στους 650°C και φτάνει τα 0.55358 mA στους 850°C.



**Σχήμα 5.22:** Επίδραση του ποσοστού,  $x$ , στο ρεύμα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  σε περιβάλλον αέρα.

Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζεται η επίδραση του ποσοστού πρόσμιξης της τιτάνιας ( $x = 0\% - 4\% \text{ mole TiO}_2$ ) στο ρεύμα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ . Οι συγκεντρώσεις  $\text{TiO}_2$  που εξετάζονται είναι από 1 mol% έως 4 mol% σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, στο θερμοκρασιακό εύρος  $600-800^\circ\text{C}$ , ενώ φαίνεται και η συμπεριφορά του καθαρού δείγματος  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάζονται το δείγμα  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$  εμφανίζει την χαμηλότερη τιμή ρεύματος. Μεγαλύτερο ρεύμα για το θερμοκρασιακό διάστημα  $600-650^\circ\text{C}$  παρουσιάζει το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$ , ενώ για το διάστημα  $700-800^\circ\text{C}$  το δείγμα  $0.97\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.03\text{TiO}_2$  εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά.

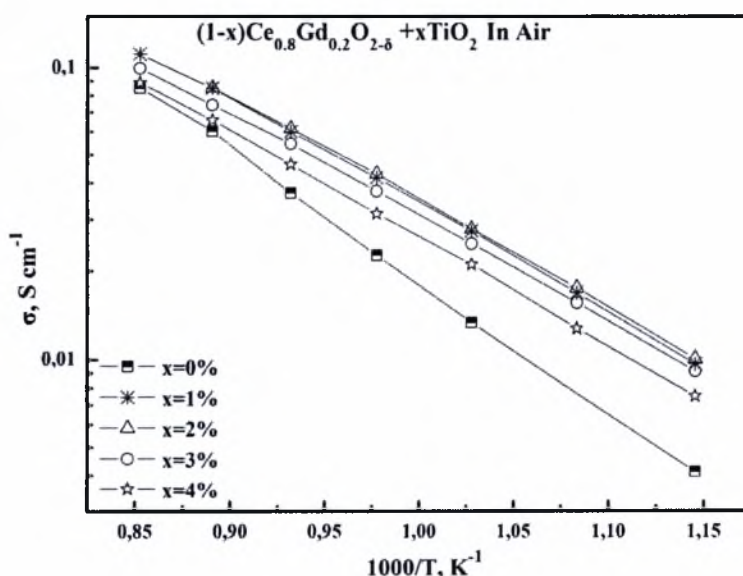


**Σχήμα 5.23:** Επίδραση του ποσοστού,  $x$ , στο ρεύμα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  κορεσμένου με υδρατμούς.



### 5.11. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου κορεσμένου με υδρατμούς

Στο Σχήμα 5.24 απεικονίζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  ( $x=0-0.04$ ) από την θερμοκρασία, σε περιβάλλον αέρα. Είναι εμφανές, ότι η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, και μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών χαμηλότερη αγωγιμότητα παρουσιάζει το αντοπάριστο δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Την μεγαλύτερη αγωγιμότητα εμφανίζει το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$ , το οποίο στους  $850^\circ\text{C}$  έχει τιμή  $85.3 \text{ mS cm}^{-1}$ , ενώ στους  $600^\circ\text{C}$  μειώνεται στα  $10.05 \text{ mS cm}^{-1}$ . Το αντοπάριστο δείγμα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες έχει αγωγιμότητα μόλις  $60.33 \text{ mS cm}^{-1}$  και  $4.12 \text{ mS cm}^{-1}$ . Ο λόγος που η αγωγιμότητα μειώνεται στο δείγμα  $0.96\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.04\text{TiO}_2$  είναι η ύπαρξη μίας επιπλέον φάσης, της  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , στους δεσμούς των κόκκων και στην επιφάνεια των δειγμάτων, η οποία εμφανίζει χαμηλή αγωγιμότητα και πιστοποιήθηκε με την ανάλυση XRD.

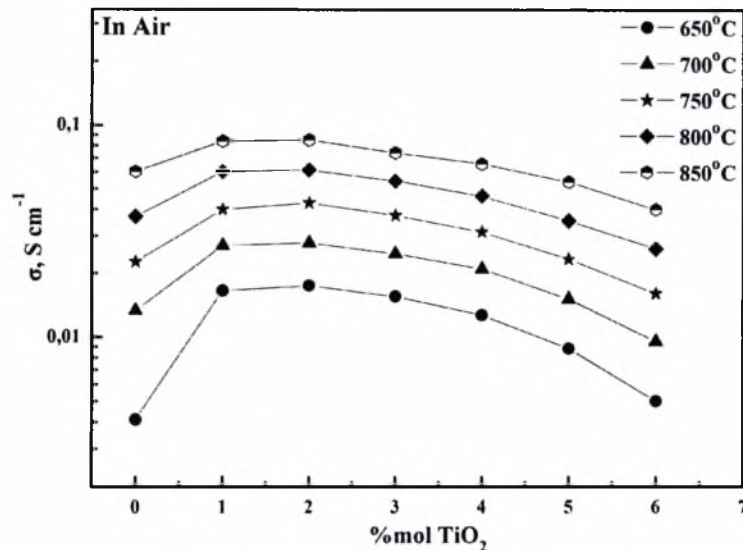


**Σχήμα 5.24:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.25) απεικονίζεται το ισοθερμικό διάγραμμα της αγωγιμότητας των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης, σε περιβάλλον αέρα. Αρχικά, είναι εμφανές ότι η τιμή της αγωγιμότητας του αντοπάριστου  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  για τους  $650^\circ\text{C}$  είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το παραπάνω φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της αντίστασης στα όρια των κόκκων του

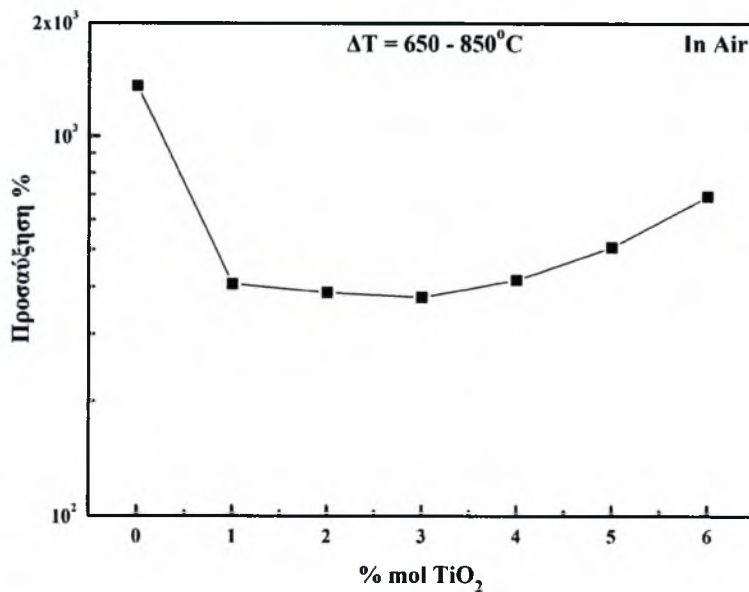


υλικού (grain boundaries) με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας [86]. Όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο σχήμα (Σχήμα 5.24) τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας εμφανίζει το δείγμα με ποσοστό πρόσμιξης  $x=2$  mol%  $\text{TiO}_2$  σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων θερμοκρασιών, ενώ με την περαιτέρω νόθευση ( $x \geq 0.03$ ) παρατηρείται πτώση της αγωγιμότητας.



**Σχήμα 5.25:** Ισόθερμες καμπύλες της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό,  $x$ , των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα.

Στο Σχήμα 5.26 παρατίθεται το διάγραμμα της προσαύξησης της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης  $\text{TiO}_2$  στο θερμοκρασιακό εύρος  $650\text{--}850^\circ\text{C}$ . Την μεγαλύτερη προσαύξηση την παρουσιάζει το αυτοπάριστο δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  με τιμή 1364.32% και ακολουθούν τα νοθευμένα δείγματα με συγκεντρώσεις τιτάνιας  $x=6$  mol% > 5 mol% > 4 mol% > 1 mol% > 2 mol% > 3 mol% με τιμές προσαύξησης 695.44%, 509.70%, 417.12%, 407.36%, 387.43% και 376.14%, αντίστοιχα.



**Σχήμα 5.26:** Προσαύξηση της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης,  $x$ , των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  στους 650-850°C, σε περιβάλλον αέρα.

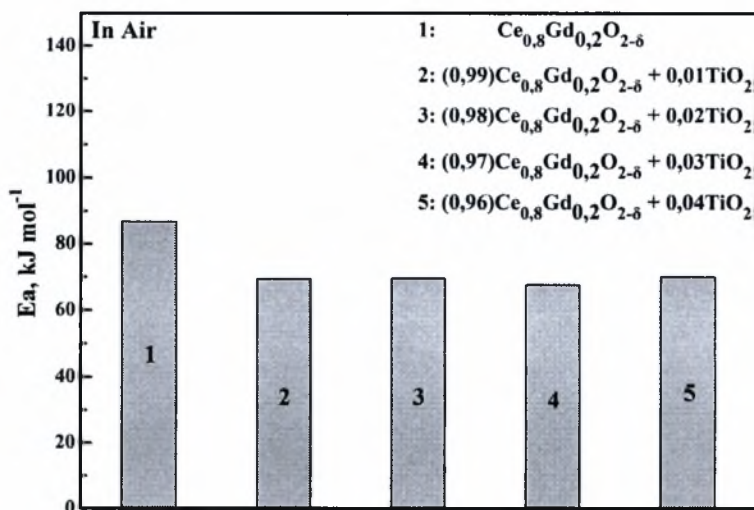
Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας,  $y$ , των διαγραμμάτων της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, η οποία προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου των ελάχιστων τετραγώνων από την εξίσωση του Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.47)$$

Στον Πίνακα 5.6 παρατίθενται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ . Παρατηρείται ότι η νόθευση του καθαρού δείγματος με  $\text{TiO}_2$  επιφέρει σημαντική μείωση στις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα η προσθήκη πρόσμιξης της τιτάνιας σε συγκεντρώσεις 1 mol%, 2 mol%, και 4 mol% μειώνει την  $E_a$  από 86.84 kJ mol<sup>-1</sup>, που εμφανίζει το καθαρό δείγμα, σε 69.62 kJ mol<sup>-1</sup>, 69.71 kJ mol<sup>-1</sup>, 70.36 kJ mol<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζει το δείγμα 0.97  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.03\text{TiO}_2$  με τιμή ίση με 67.84 kJ mol<sup>-1</sup>.

**Πίνακας 5.6:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα.

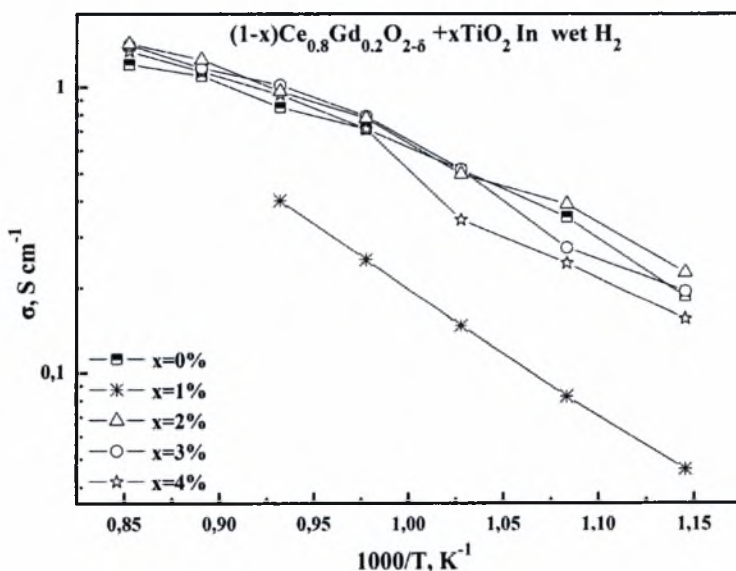
Δείγμα	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	86.84364
<b>0.99 <math>\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2</math></b>	69.62197
<b>0.98 <math>\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2</math></b>	69.71137
<b>0.97 <math>\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.03\text{TiO}_2</math></b>	67.83912
<b>0.96 <math>\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.04\text{TiO}_2</math></b>	70.3652



**Σχήμα 5.27:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον αέρα.

Γενικότερα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.27 η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται όταν το καθαρό δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  νοθεύεται με τιτάνια, παρόλα αυτά δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το ποσοστό της νόθευσης, καθώς κυμαίνεται μεταξύ  $\sim 67\text{--}70 \text{ kJ mol}^{-1}$  για  $x=0.01, 0.02, 0.03$  και  $0.04$ .

Στο Σχήμα 5.28 παρατίθεται το διάγραμμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Είναι εμφανές, ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η αγωγιμότητα και συγκεκριμένα το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02 \text{TiO}_2$ , το οποίο εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή, ξεκινώντας από τα  $225.487 \text{ mS cm}^{-1}$  στους  $600^\circ\text{C}$  φτάνει στα  $1417.49 \text{ mS cm}^{-1}$  στους  $900^\circ\text{C}$ .

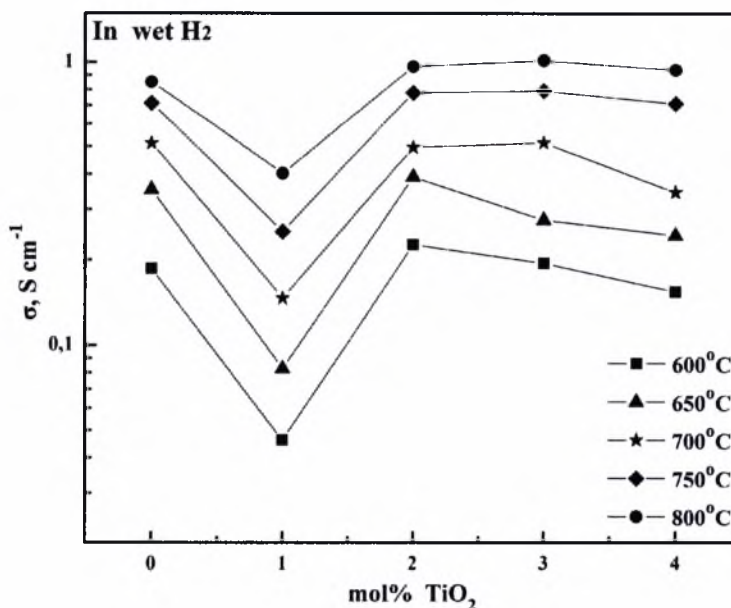


**Σχήμα 5.28:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική αγωγιμότητα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Συγκρίνοντας τις τιμές αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε περιβάλλον αέρα (Σχήμα 5.24) με τις αντίστοιχες σε περιβάλλον  $H_2$  κορεσμένου με υδρατμούς - (Σχήμα 5.28) παρατηρείται ότι μέγιστη τιμή αγωγιμότητας εμφανίζει και στις δύο ατμόσφαιρες το δείγμα  $0.98Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta} + 0.02 TiO_2$ , αν και οι τιμές της αγωγιμότητας σε περιβάλλον  $H_2$  είναι πολύ υψηλότερες σε σχέση με αυτές του αέρα. Συγκεκριμένα, για  $850^\circ C$  η τιμή της αγωγιμότητας, για ποσοστό νόθευσης 2%, είναι μόλις  $85.3 \text{ mS cm}^{-1}$  σε αέρα και  $1247.18 \text{ mS cm}^{-1}$  σε  $H_2$ . Δηλαδή έχουμε αύξηση 1303%. Γενικά, τα υλικά που βασίζονται στην δημήτρια θεωρούνται μικτοί αγωγοί, εξαιτίας του συνδυασμού της μεταφοράς των κενών θέσεων οξυγόνου και των ηλεκτρονίων, υπό αναγωγικές συνθήκες [78]. Τα αίτια της εμφάνισης υψηλότερης αγωγιμότητας σε περιβάλλον υδρογόνου απαντώνται στην ύπαρξη ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας τύπου  $-n$  που λαμβάνει χώρα εξαιτίας της αναγωγής του δημητρίου από  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση:



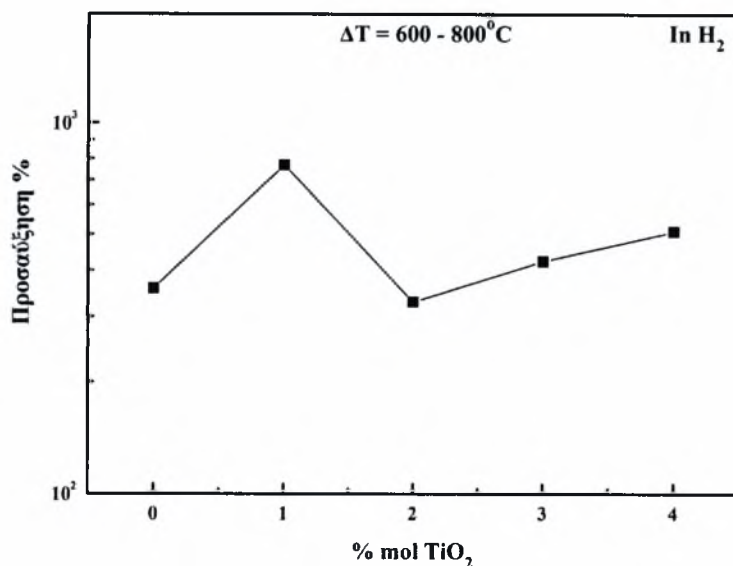
Συγκεκριμένα, από μετρήσεις σε πειράματα διαπερατότητας του υδρογόνου για το δείγμα  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  παρατηρήθηκε ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι κατά πολύ μικρότερη από την αγωγιμότητα που οφείλεται στην κίνηση των ιόντων οξυγόνου και για το λόγο αυτό η πρώτη δεν λήφθηκε υπόψη στους υπολογισμούς της παρούσας μελέτης [87]. Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς για το δείγμα  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  με  $x=0.1 - 0.5$  έχει βρεθεί μεγαλύτερος από 0.98 για  $P_{O_2} = 10^{-1} - 10^{-5}$ , για θερμοκρασιακό εύρος  $700-850^\circ C$  και η συνολική αγωγιμότητα σε περιβάλλον αέρα ισούται με την ιοντική (αμελητέα ηλεκτρονιακή) [88]. Η συνολική αγωγιμότητα σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς είναι  $850 \text{ mS cm}^{-1}$  στους  $800^\circ C$  (Σχήμα 5.28) και η ιοντική αγωγιμότητα του  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  σε περιβάλλον αέρα είναι  $37 \text{ mS cm}^{-1}$  στην ίδια θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.24. Είναι γνωστό ότι σε περιβάλλον υδρογόνου η τιμή της συνολικής αγωγιμότητας είναι το άθροισμα της ιοντικής, λόγω κίνησης ιόντων οξυγόνου και πρωτονίων και της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα που οφείλεται στην κίνηση των  $O^{2-}$  δεν εξαρτάται από την  $P_{O_2}$  για ένα μεγάλο εύρος τιμών της [89] και η τιμή της ισούται με την αντίστοιχη σε αέρα. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι αγνοώντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα η τιμή της  $n$ -τύπου ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας ισούται με  $813 \text{ mS cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 5.29:** Ισόθερμες καμπύλες της συνολικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό,  $x$ , των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

Στο Σχήμα 5.29 παρατίθεται το ισοθερμικό διάγραμμα της ολικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης  $\text{TiO}_2$  σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  κορεσμένου σε υδρατμούς. Την χαμηλότερη τιμή αγωγιμότητας στο εύρος θερμοκρασιών 600–800°C εμφανίζει το δείγμα  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$  και την υψηλότερη το  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$ . Συγκεκριμένα το  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$  στους 600°C έχει τιμή αγωγιμότητας 225.48  $\text{mS cm}^{-1}$ , ενώ το  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$  εμφανίζει μόλις 46.18  $\text{mS cm}^{-1}$  στην ίδια θερμοκρασία και για τους 850°C οι τιμές της αγωγιμότητας είναι 966.32  $\text{mS cm}^{-1}$  και 401.51  $\text{mS cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.30 παρατίθεται το διάγραμμα της προσαύξησης της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης  $\text{TiO}_2$  σε θερμοκρασιακό εύρος 600–800°C και σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  κορεσμένου σε υδρατμούς. Την μεγαλύτερη προσαύξηση την παρουσιάζει το δείγμα  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$  με τιμή 769.45% και ακολουθούν τα δείγματα με συγκεντρώσεις τιτάνιας  $x=4 \text{ mol\%}$  >  $3 \text{ mol\%}$  >  $0 \text{ mol\%}$  >  $2 \text{ mol\%}$  με τιμές προσαύξησης 509.09%, 422.89%, 417.12%, 357.18% και 328.56%, αντίστοιχα.



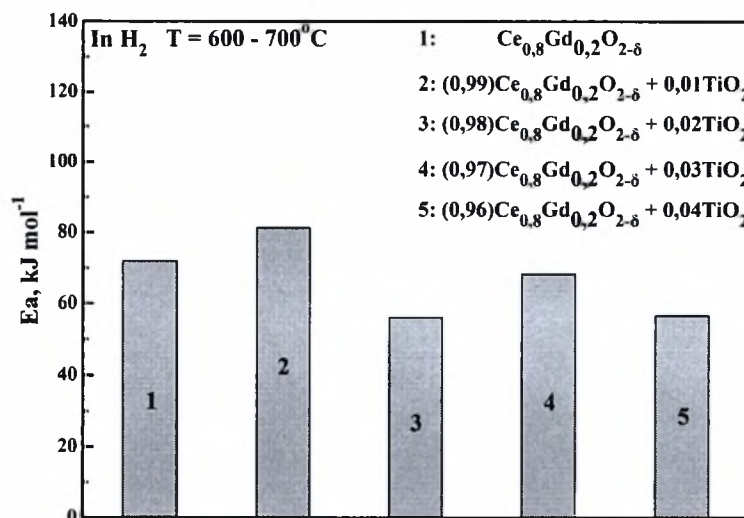
**Σχήμα 5.30:** Προσάυξηση της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το ποσοστό νόθευσης,  $x$ , των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  στους  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς.

**Ενέργεια Ενεργοποίησης:** Στον Πίνακα 5.7 παρατίθενται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  κορεσμένου με υδρατμούς για θερμοκρασιακό εύρος  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ . Συγκρίνοντας τις τιμές του πίνακα είναι εμφανές ότι στο θερμοκρασιακό εύρος  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  οι  $E_a$  είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές στο διάστημα  $750^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ , με εξαίρεση την περίπτωση του δείγματος  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$ .

**Πίνακας 5.7:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς, σε δύο θερμοκρασιακά διαστήματα.

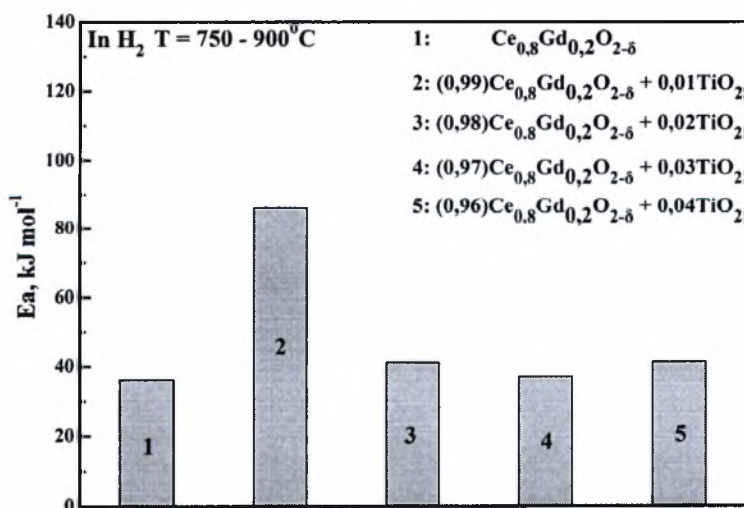
Δείγμα	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$ ( $600 - 700^\circ\text{C}$ )	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$ ( $750 - 900^\circ\text{C}$ )
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	72.040	36.296
$0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$	81.400	85.929
$0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$	56.116	41.158
$0.97\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.03\text{TiO}_2$	68.453	37.113
$0.96\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.04\text{TiO}_2$	56.714	41.466





**Σχήμα 5.31:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό διάστημα 600 – 700°C.

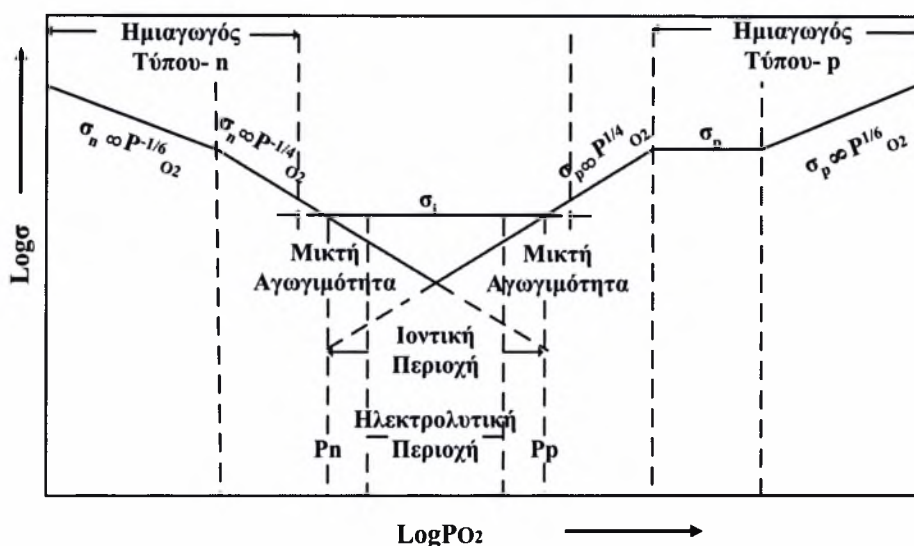
Στα Σχήματα 5.31 και 5.32 απεικονίζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης σε περιβάλλον  $\text{H}_2$  κορεσμένου σε υδρατμούς. Υψηλότερη τιμή εμφανίζει το δείγμα  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.01\text{TiO}_2$ , όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, και στα δύο θερμοκρασιακά διαστήματα και συγκεκριμένα οι τιμές είναι  $81.400 \text{ kJ mol}^{-1}$  και  $85.929 \text{ kJ mol}^{-1}$  για  $600^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$  και  $750^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Χαμηλότερη τιμή ενέργεια ενεργοποίησης, από την άλλη μεριά εμφανίζει το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+0.02\text{TiO}_2$  για το διάστημα  $600^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$  και το μη- ντοπαρισμένο δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  στο διάστημα  $750^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ . Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης όλων των δειγμάτων, με εξαίρεση το  $0.99\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+0.01\text{TiO}_2$ , είναι μικρότερη σε περιβάλλον  $\text{H}_2$ , σε σχέση με τις αντίστοιχες σε αέρα (Πίνακας 5.6).



**Σχήμα 5.32:** Ενέργειες Ενεργοποίησης των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$ , σε περιβάλλον υδρογόνου κορεσμένου σε υδρατμούς στο θερμοκρασιακό διάστημα 750 – 900°C.

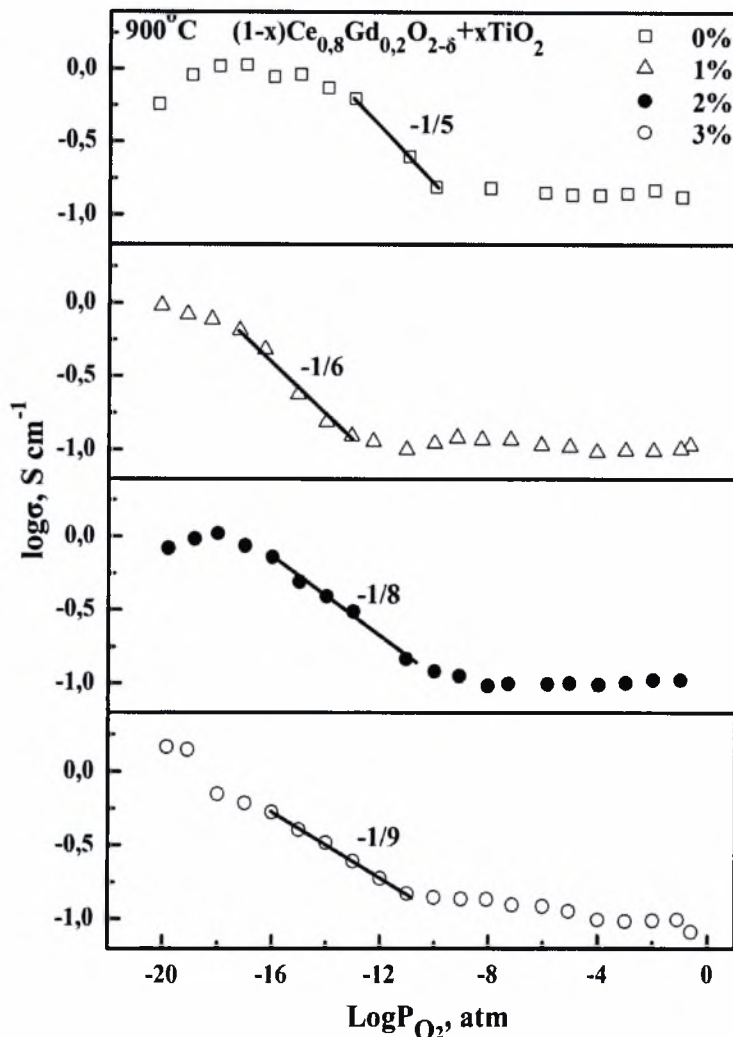
## 5.12. Επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου. Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η μερική πίεση έχει εξηγηθεί νωρίτερα στο ίδιο κεφάλαιο (βλέπε § 5.4). Αναγκαία κρίνεται η παράθεση του παρακάτω σχήματος (Σχήμα 2.13), το οποίο παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2 (βλέπε § 2.3.4), για την βαθύτερη κατανόηση της μορφής που αναμένεται να έχουν τα διαγράμματα της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου για το σύστημα των φθοριτικών οξειδίων  $(1-x) \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ .



**Σχήμα 2.18:** Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου σε ένα σύστημα  $\text{MO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  [23].

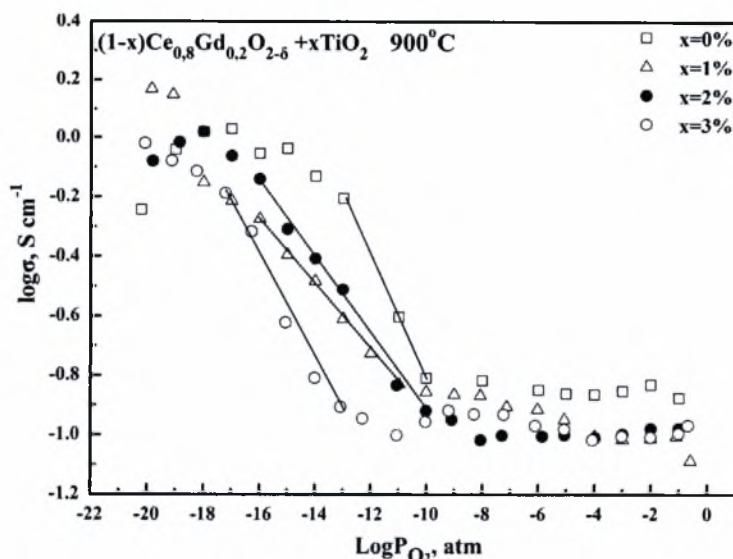
Οι τιμές της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου στους  $900^\circ\text{C}$  για τα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου  $x=0-0.03$  φαίνονται στο Σχήμα 5.33. Είναι εμφανές ότι υπάρχουν τρεις περιοχές της αγωγιμότητας. Στις πολύ υψηλές τιμές της μερικής πίεσης του οξυγόνου όλα τα δείγματα εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα, η οποία είναι ανεξάρτητη από την πίεση και εκτείνεται έως τις  $10^{-10} \text{ atm}$ . Στις ενδιάμεσες περιοχές μερικής πίεσης ( $10^{-10} - 10^{-16}$ ) η αγωγιμότητα συμπεριφέρεται σύμφωνα με το μοντέλο των κενών θέσεων οξυγόνου, το οποίο έχει περιγραφεί διεξοδικά και την ερευνητική ομάδα του Mogensen [78]. Τέλος, στις πολύ χαμηλές περιοχές μερικής πίεσης οι τιμές της αγωγιμότητας μπορούν να προσδιορισθούν από τον αριθμό των οπών (vacancy association formation).



**Σχήμα 5.33:** Αγωγιμότητα των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου, στους  $900^\circ\text{C}$ .

Όσον αφορά στην περιοχή ενδιάμεσων μερικών πιέσεων του οξυγόνου η εξάρτηση της αγωγιμότητας (τύπου  $-n$ ) από την μερική πίεση του οξυγόνου είναι σχεδόν γραμμική και έχει κλίση  $-1/5$  για το δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , ενώ με την προσθήκη πρόσμιξης τιτάνιας σε ποσοστά 1 mol%, 2 mol% και 3 mol% η κλίση αυξάνεται και γίνεται  $-1/6$ ,  $-1/8$  και  $-1/9$ , αντίστοιχα, εξαιτίας της «παγίδευσης» των ηλεκτρονίων από τα ιόντα  $\text{Ti}^{4+}$ . Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη 1%  $\text{TiO}_2$  αυξάνει την ηλεκτρολυτική περιοχή σε σχέση με το αντοπάριστο δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  από τις  $10^{-10}$  στις  $10^{-13}$  atm.

Στο Σχήμα 5.34 παρατίθεται το συνολικό διάγραμμα της εξάρτησης της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την μερική πίεση του οξυγόνου στους  $900^\circ\text{C}$  για όλα τα δείγματα  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ , όπου  $x = 0 - 0.03$ .

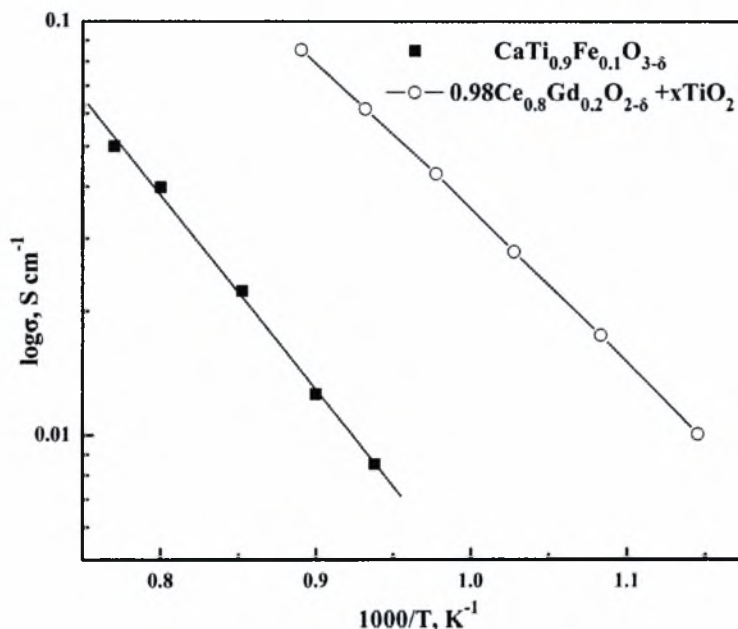


**Σχήμα 5.34:** Συγκριτικό Διάγραμμα της Αγωγιμότητας των δειγμάτων  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ ) σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του οξυγόνου, στους  $900^\circ\text{C}$ .

### 5.13 Συμπεράσματα για τα δείγματα $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$

Στα δείγματα φθοριτικής δομής  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$  πραγματοποιήθηκε πρόσμιξη ποσοστού τιτάνιας ( $\text{TiO}_2$ ) από  $x = 0$  έως 6% mole σε περιβάλλον αέρα και υδρογόνου κορεσμένου με υδρατμούς. Αφού πιστοποιήθηκε η δομή τους, μετρήθηκαν οι πλεγματικές σταθερές και ο όγκος των κυψελίδων τους, ερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητά τους. Βρέθηκε ότι η μέγιστη τιμή αγωγιμότητας επιτεύχθηκε από το δείγμα με ποσοστό  $x = 2\%$   $\text{TiO}_2$ , η οποία σε ατμόσφαιρα αέρα και θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$  είχε τιμή  $85.3 \text{ mS cm}^{-1}$ , ενώ το μη -ντοπαρισμένο δείγμα είχε μόλις  $60.33 \text{ mS cm}^{-1}$ . Επίσης παρατηρήθηκε ότι η νόθευση με  $x \geq 3\%$  επιφέρει μείωση στην ολική αγωγιμότητα, εξαιτίας ύπαρξης μιας διαφορετικής φάσης ( $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ). Όταν τα δείγματα εκτέθηκαν σε περιβάλλον  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας και συγκεκριμένα για ίδια θερμοκρασία, ( $850^\circ\text{C}$ ), το δείγμα με  $x = 2\%$   $\text{TiO}_2$ , το οποίο και σε αυτήν την περίπτωση ήταν το καλύτερο, εμφάνιζε αγωγιμότητα  $124.72 \text{ mS cm}^{-1}$  και το μη -ντοπαρισμένο  $109.37 \text{ mS cm}^{-1}$ . Όσον αφορά στην επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην αγωγιμότητα, περιλαμβάνει τρεις περιοχές: Την ενδιάμεση ( $10^{-10} - 10^{-14}$ ), όπου συμπεριφέρεται σύμφωνα με το μοντέλο των κενών θέσεων οξυγόνου, τις πολύ χαμηλές, ( $\geq 10^{-14}$ ) όπου η εξάρτηση της αγωγιμότητας (τύπου  $-n$ ) από την μερική πίεση του οξυγόνου είναι σχεδόν γραμμική και έχει κλίση  $-1/5$  για το δείγμα  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , ενώ με την προσθήκη πρόσμιξης τιτάνιας σε ποσοστά 1 mol%, 2 mol% και 3 mol% η κλίση αυξάνεται και γίνεται  $-1/6$ ,  $-1/8$  και  $-1/9$ , αντίστοιχα και τέλος στις πολύ υψηλές μερικές πιέσεις ( $\leq 10^{-10}$ ), όπου επικρατεί η ιοντική αγωγιμότητα (ανεξάρτητη της  $P_{\text{O}_2}$ ).

Στο Σχήμα 5.35 πραγματοποιείται η σύγκριση μεταξύ των καλύτερων δειγμάτων, που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις,  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$  και  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  σε ατμόσφαιρα αέρα. Είναι εμφανές ότι το δείγμα  $0.98\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 0.02\text{TiO}_2$  παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι εμφανίζει μικτή αγωγιμότητα το καθιστά ικανό για λειτουργία σε ηλεκτροχημικούς αναμορφωτές προς παραγωγή υψηλής καθαρότητας υδρογόνου, το οποίο μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



**Σχήμα 5.35:** Συγκριτικό διάγραμμα σε ατμόσφαιρα αέρα μεταξύ των δειγμάτων που εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, L.F. Goltsova, *Int J Hydrogen Energy*, 31 (2006) 153.
2. M. Ni, D.Y.C. Leung, Leung, K. Sumathy, *Fuel Process Technol*, 87 (2006) 461.
3. M. Ni, M.K.H Leung, K. Sumathy D.Y.C. Leung, *Int J Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1401.
4. M. Ni, D.Y.C. Leung, Leung, K. Sumathy. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 11 (2007) 401.
5. ΤΕΤΥ-Σύγχρονη Φυσική, Κεφάλαιο 7.
6. J. Frenkel, *Z. Phys. Chem.*, 35 (1926) 652.
7. W. Schottky E.C. Subbarao, *Z. Phys. Chem.*, 29B (1935) 335.
8. W. Jost, *Z. Chem Phys.*, 1 (1933) 466.
9. E. Koch and C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 38B (1937), 295.
10. L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, (1995) 159.
11. F. Fund, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 363.
12. F. Fund, *Z. Phys. Chem.*, 199 (1952) 142.
13. C. Wagner, *Naturwissenschaften*, 31 (1943) 265.
14. T.Y. Tien and E.C. Subbarao, *J. Chem Phys.*, 39 (1962) 572.
15. H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 572.
16. R.E. Carter and W.L. Roth, G.E. Research Report No. 63-RL-3479M, General Electric, Schenectady, NY, (1963).
17. J. Faber, Jr., M.A. Seitz, and M.H. Muller, *J. Phys Chem. Solids*, 37 (1976) 903.
18. J. Faber, Jr., M.A. Seitz, and M.H. Muller, *J. Phys Chem. Solids*, 37 (1976) 909.
19. W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D.C. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 393.
20. C.B. Choudhary, H.S. Maiti, and E.C. Subbarao, *Plenum Press*, New York, (1980) 1.
21. E.C. Subbarao and H.S. Maiti, *Solid State Ionics*, 11 (1984) 317.
22. C.A.C. Sequeira and J.M.B.F. Diniz, *Phys. Status Solidi A*, 165 (1988) 123.
23. O.T. Sorensen, O. Johannesen, and K. Clausen, *Riso National Laboratory*, Roskilde, Denmark, (1985) 93.
24. O. Johannesen, in *Proceedings of International Energy Agency Workshop on Mathematical Modelling of Natural Gas Fueled Solid Oxide Fuel Cells & Systems, July 2-6, 1989, Charmey, Switzerland*, Swiss Federal Office of energy, Bern, Switzerland, (1989) 99.
25. P. Kofstad and A. Petrov, in *Proceedings of the 14<sup>th</sup> Riso International Symposium on Materials Science, High, September 6-10, (1993), Roskilde, Denmark*, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1993) 287.
26. H. Rickert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 37.
27. D.F Shriver, and G.C Farrington, *C & EN*, (1985) 42.
28. Π. Τσιακάρας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, (1993).



29. T.I. Politova, V.A. Sobyenin, and V.D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 41 (1990) 321.
30. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (1981) 529.
31. A. Buekenhoudt, W. Engelen, J. Vangruderbeek, J. Luyten, and D. De Schutter, *Ionics* 1, (1995) 384.
32. N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito, and T. Ohashi, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1552.
33. Thursfield, S. Brosda, C. Pliangos, T. Schober, and C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3779.
34. G. Vayenas and H. M. Saltsburg, *Journal of Catalysis*, 57 2 (1979) 296.
35. W. Culp, 'Principles of Energy Conversion', Second Edition, (1991).
36. International Energy Agency
37. Πράσινη Βίβλος, (2000).
38. U. Boessel, B. Eliasson, G. Taylor, Available online at /<http://www.efcf.com/reports/S>, (2003).
39. P. Pietrogrande, M. Bezzeccheri Fuel processing. In: Bloman LJM, Mugerwa MN, editors. Fuel cell systems. New York: Plenum press, (1993) 121.
40. VA Kuuskaraa, LJ.Pekot, *Proceedings of the 6th international conference on greenhouse gas control technologies*, (2003) 609.
41. <http://www.mnes.nic.in>, Progress report, (2004–2005).
42. J. Docekal, , *Int J Hydrogen Energy*, 11 (1986) 709.
43. JA. Turner, *Science*, 9 (1999) 285.
44. S. Dunn, *Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235.
45. JO'M Bockris. *Hydrogen Energy* 27 (2002) 731.
46. L. Aarreto, A. Makihiro, K. Riahi. *Hydrogen Energy* 28 (2003) 267.
47. M Conte, A Iacobazzi, M Ronchetti, R Velone. *J Power Sources*, 100 (2001) 171.
48. J Ogden. *Annu Rev Energy Environ*, 24 (1999):227.
49. A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy to 2030 and Beyond. US DOE (2002).
50. Hydrogen Energy and Fuel Cells—A Vision of our Future. Summary Report, High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells, (2003).
51. National Hydrogen Energy Roadmap. US Department of Energy, (2002).
52. Deloche D. (Air Liquide), Brussels, (2003).
53. T.T. Tsotsis, R.G. Minet, A.M. Champagnie, P.T.K. Liu. In: Becker ER, Pereira CJ, editors., 12. New York: Dekker, (1993) 471.
54. P Fabry, E Siebert. *Gellings PJ, Bouwmeester HJM*, editors. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Boca Raton, FL: CRC Press, (1997) 371
55. M Stoukides. *Cat Rev Sci Eng* 1, (2000) 42.

- 56 G Marnellos, M Stoukides. *Solid State Ionics*, 175 (2004) 597.
- 57 C Julien. Solid state batteries. In: PJ Gellings, HJM Bouwmeester, editors. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Boca Raton, FL: CRC Press, (1997) 371.
- 58 H Bouwmeester, AJ Burggraaf. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: Gellings, Bouwmeester, editors. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Boca Raton, FL: CRC Press, (1997) 481.
- 59 H Iwahara, T Esaka, H Uchida, N Maeda. *Solid State Ionics*, (1981) 359.
- 60 Athanassiou, G. Pekridis, N. Kaklidis, K. Kalimeri, S. Vartzoka, G. Marnellos, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 38.
- 61 K. Sundmacher, L.K. Rihko – Struckmann, V. Galvita, *Catalysis Today*, 104 (2005) 185.
- 62 Product Information Nafion Membranes, DuPont Fluoroproducts, Fayetteville, NC 3 (2000) 2830.
- 63 J.S.Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, Handbook of Fuel Cells, W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, (Eds.), vol. III, (2003).
- 64 G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, J. Membr. Sci. 185 (2001) 73.
- 65 Y. Ye, Dissertation, Otto-von-Guericke University of Magdeburg, in preparation.
- 66 H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 77 (1995) 289.
- 67 L. Elliott, Homebrow Fuel Cell & Hydrogen Electrolyzer, (2001).
- 68 Hydrogen Production: Electrolysis of Water, (2006).
- 69 R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, *Nuclear Engineering and Design*, 233 (2004) 363.
- 70 J. S. Herring, P.Lessing, J.E. O'Brien and C. Stoots, *Second Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen*, (2003).
- 71 E.Yu. Pikalova, V.I Maragou, A.K Demin, A.A Murashkina, P.E Tsiakaras, *Solid State Ionics*, In Press, Accepted Manuscript, (2008).
- 72 A.A Murashkina, A.N. Demina, A.K Demin, V.I Maragou, P.E Tsiakaras, *Solid State Ionics*, In Press, Accepted Manuscript (2008).
- 73 Electrochemical Computerized System, Technical and Programming Manual of System 5000, Milano, IT: Amel Instruments.
- 74 W. L.George, R. E. Grace, J. Physics and Chemistry of Solids, 30 (1969) 881.
- 75 H. Iwahara, T. Esaka, T. Mangahara, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 173.
- 76 D.P. Sutija, T. Norby, P.A. Osborg, P. Kofstad, *Electrochem. Soc. Proc.*, 93 (1993) 552.
- 77 L.A. Dunyushkina, A.K. Demin, B.V. Zhuravlev, *Solid State Ionics*, 116 (1999) 85.
- 78 M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett. *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63.
- 79 N. Bonanos, B. Ellis, K. S. Knight and M. N. Mahmood, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 179.
- 80 Gerhardt-Anderson, R and A.S. Nowick, 5 (1981) 547.
- 81 V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F Fender, and J.H. Hardling, *Solid State ionics*, 8 (1983) 109.
- 82 H. Inaba, and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 83 (1966) 17.
- 83 V.P.Gorelov, V.B.Balakireva, *Electrochemistry*, 33 (1997).

- 84 L.A.Dunyushkina, V.A. Gorbunov, *Inorganic materials*, 57
- 85 S. Marion, A. I. Becerro, T. Norby, *Ionics* 5, (1999) 385.
- 86 V.V. Kharton, F.M.B. Marques, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 261.
- 87 Y. Nigara, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki. *Solid State Ionics*, 159 (2003) 135.
- 88 T. Kudo, H. Obayashi. *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 415.
- 89 S.Wang , T. Kobayashi, M. Dokiya, T. hashimoto. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3606.
- 90 N. Sammes, R. Phillips, A. Smirnova, *Journal of Power Sources*, 134 (2004) 153.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091499